

Exercices de thermodynamique

Table des matières

Partie I — Énoncés	5
Exercice 1 — Rendement de la machine de Carnot	5
Exercice 2 — Réfrigérateur à effet Peltier	5
Exercice 3 — Stefan (1879) : le T^4 par analyse dimensionnelle	6
Exercice 4 — Einstein (1907) : la chaleur spécifique du solide	7
Exercice 5 — Carnot (1824) : rendement universel par l'absurde	7
Exercice 6 — Mayer et Joule : l'équivalent mécanique de la chaleur	7
Exercice 7 — Clausius (1850) : réconcilier Carnot et la conservation de l'énergie	8
Exercice 8 — Équilibre thermique de deux blocs	8
Exercice 9 — Travail et chaleur le long de trois chemins élémentaires	9
Exercice 10 — Chauffage à pression constante : découverte de C_P	9
Exercice 11 — Détente de Joule-Gay-Lussac : irréversibilité et dépendance au chemin	10
Exercice 12 — Deux gaz séparés par une paroi interne	10
Exercice 13 — Adiabatique réversible d'un gaz parfait : lois de Laplace	10
Exercice 14 — Travail d'une transformation polytropique $PV^k = \text{cste}$	11
Exercice 15 — Compression adiabatique : progressive ou brutale	11
Exercice 16 — Cycle biisobare-biisochore : bilan énergétique complet	12
Exercice 17 — Cycle triangulaire	12
Exercice 18 — Cycle de Lenoir	12
Exercice 19 — Cycle frigorifique : le même cycle parcouru à l'envers	13
Exercice 20 — Résistance chauffante dans un cylindre cloisonné	13
Exercice 21 — Entropie du gaz parfait : les formules à tout faire	13
Exercice 22 — Chauffage d'une masse d'eau : un, deux, puis N thermostats	14
Exercice 23 — Solide contre thermostat : la fonction $x - 1 - x$	14
Exercice 24 — Production d'entropie lors d'une détente irréversible	14
Exercice 25 — Détente de Joule et l'astuce fondamentale	15
Exercice 26 — Retour sur la compression brutale : bilans d'entropie	15
Exercice 27 — Compression monotherme : réversible ou brutale	15
Exercice 28 — Machine monotherme : l'énoncé de Kelvin	16
Exercice 29 — Sackur-Tétrode : tout vérifier	16
Exercice 30 — Trois relations fondamentales candidates : une seule est plausible	16
Exercice 31 — Deux systèmes exotiques	17
Exercice 32 — Le gaz de photons dans l'Univers	17
Exercice 33 — Gaz parfait bidimensionnel	17

Exercice 34 — Transition du second ordre : potentiel de Landau	18
Exercice 35 — Ferromagnétisme : susceptibilité de Curie-Weiss	18
Exercice 36 — Les indices ne sont pas optionnels	18
Exercice 37 — Relations de réciprocité et relation circulaire	19
Exercice 38 — Construire l'enthalpie et l'enthalpie libre	19
Exercice 39 — Relation de Maxwell à partir de l'énergie libre de Helmholtz	19
Exercice 40 — Le piège du potentiel chimique du gaz parfait	20
Exercice 41 — Toute la thermodynamique à partir de F	20
Exercice 42 — Relation de Mayer : $C_p - C_v = nR$	20
Exercice 43 — Les six coefficients du gaz parfait	20
Exercice 44 — Entropie du CO_2 : quand C_V dépend de T	21
Exercice 45 — Relations de Clapeyron : la loi de Joule démontrée	21
Exercice 46 — Gaz de van der Waals : énergie interne et détente de Joule	22
Exercice 47 — Dilatation thermique des océans	22
Exercice 48 — Relation de Mayer générale et stabilité : > 1	22
Exercice 49 — Équation d'état d'un liquide ou solide	23
Exercice 50 — Détente de Joule-Thomson	23
Exercice 51 — Équation de Clausius-Clapeyron et point d'ébullition en altitude	23
Exercice 52 — Point triple de l'eau	24
Exercice 53 — Gaz de van der Waals : palier de Maxwell	24
Exercice 54 — Au voisinage du point critique	24
Exercice 55 — Surfusion et surchauffe : métastabilité	25
Exercice 56 — Phases extrêmes : glace et diamant sous pression	25
Exercice 57 — Cycle de Stirling et régénérateur	25
Exercice 58 — Cycle de Carnot complet d'un gaz parfait	25
Exercice 59 — Cycle de Rankine simplifié	26
Exercice 60 — Équilibre stellaire et durée de vie	26
Partie II — Indications	27
Partie III — Solutions	31
Exercice 1 — Rendement de la machine de Carnot	31
Exercice 2 — Réfrigérateur à effet Peltier	31
Exercice 3 — Stefan (1879) : le T^4 par analyse dimensionnelle	32
Exercice 4 — Einstein (1907) : la chaleur spécifique du solide	32
Exercice 5 — Carnot (1824) : rendement universel par l'absurde	33
Exercice 6 — Mayer et Joule : l'équivalent mécanique de la chaleur	33
Exercice 7 — Clausius (1850) : réconcilier Carnot et la conservation de l'énergie	34
Exercice 8 — Équilibre thermique de deux blocs	35
Exercice 9 — Travail et chaleur le long de trois chemins élémentaires	35

Exercice 10 — Chauffage à pression constante : découverte de C_P	36
Exercice 11 — Détente de Joule-Gay-Lussac : irréversibilité et dépendance au chemin .	36
Exercice 12 — Deux gaz séparés par une paroi interne	37
Exercice 13 — Adiabatique réversible d'un gaz parfait : lois de Laplace	38
Exercice 14 — Travail d'une transformation polytropique $PV^k = \text{cste}$	38
Exercice 15 — Compression adiabatique : progressive ou brutale	38
Exercice 16 — Cycle biisobare-biisochore : bilan énergétique complet	39
Exercice 17 — Cycle triangulaire	40
Exercice 18 — Cycle de Lenoir	40
Exercice 19 — Cycle frigorifique : le même cycle parcouru à l'envers	40
Exercice 20 — Résistance chauffante dans un cylindre cloisonné	41
Exercice 21 — Entropie du gaz parfait : les formules à tout faire	41
Exercice 22 — Chauffage d'une masse d'eau : un, deux, puis N thermostats	42
Exercice 23 — Solide contre thermostat : la fonction $x - 1 - x$	42
Exercice 24 — Production d'entropie lors d'une détente irréversible	43
Exercice 25 — Détente de Joule et l'astuce fondamentale	43
Exercice 26 — Retour sur la compression brutale : bilans d'entropie	44
Exercice 27 — Compression monotherme : réversible ou brutale	44
Exercice 28 — Machine monotherme : l'énoncé de Kelvin	45
Exercice 29 — Sackur-Tétrode : tout vérifier	45
Exercice 30 — Trois relations fondamentales candidates : une seule est plausible	46
Exercice 31 — Deux systèmes exotiques	46
Exercice 32 — Le gaz de photons dans l'Univers	47
Exercice 33 — Gaz parfait bidimensionnel	47
Exercice 34 — Transition du second ordre : potentiel de Landau	48
Exercice 35 — Ferromagnétisme : susceptibilité de Curie-Weiss	48
Exercice 36 — Les indices ne sont pas optionnels	48
Exercice 37 — Relations de réciprocité et relation circulaire	49
Exercice 38 — Construire l'enthalpie et l'enthalpie libre	49
Exercice 39 — Relation de Maxwell à partir de l'énergie libre de Helmholtz	50
Exercice 40 — Le piège du potentiel chimique du gaz parfait	50
Exercice 41 — Toute la thermodynamique à partir de F	51
Exercice 42 — Relation de Mayer : $C_p - C_v = nR$	51
Exercice 43 — Les six coefficients du gaz parfait	51
Exercice 44 — Entropie du CO_2 : quand C_V dépend de T	52
Exercice 45 — Relations de Clapeyron : la loi de Joule démontrée	52
Exercice 46 — Gaz de van der Waals : énergie interne et détente de Joule	53
Exercice 47 — Dilatation thermique des océans	53
Exercice 48 — Relation de Mayer générale et stabilité : > 1	54

Exercice 49 — Équation d'état d'un liquide ou solide	54
Exercice 50 — Détente de Joule-Thomson	54
Exercice 51 — Équation de Clausius-Clapeyron et point d'ébullition en altitude	55
Exercice 52 — Point triple de l'eau	55
Exercice 53 — Gaz de van der Waals : palier de Maxwell	55
Exercice 54 — Au voisinage du point critique	56
Exercice 55 — Surfusion et surchauffe : métastabilité	56
Exercice 56 — Phases extrêmes : glace et diamant sous pression	56
Exercice 57 — Cycle de Stirling et régénérateur	56
Exercice 58 — Cycle de Carnot complet d'un gaz parfait	57
Exercice 59 — Cycle de Rankine simplifié	57
Exercice 60 — Équilibre stellaire et durée de vie	58

Partie I — Énoncés

Exercice 1 — Rendement de la machine de Carnot

Un moteur thermique est un dispositif cyclique qui prélève une chaleur $Q_c > 0$ à une source chaude de température T_c , en rejette une partie Q_f à une source froide de température $T_f < T_c$, et fournit à l'extérieur un travail mécanique W (voir la figure). On admet ici, comme cela sera démontré rigoureusement à la leçon 10, le *théorème de Carnot* : le rendement $\eta = W/Q_c$ de tout moteur ditherme fonctionnant entre T_c et T_f est borné par

$$\eta \leq \eta_C = 1 - \frac{T_f}{T_c},$$

avec égalité si et seulement si le cycle est réversible. On considère un moteur fonctionnant entre une source chaude à $T_c = 500$ K et une source froide à $T_f = 300$ K.

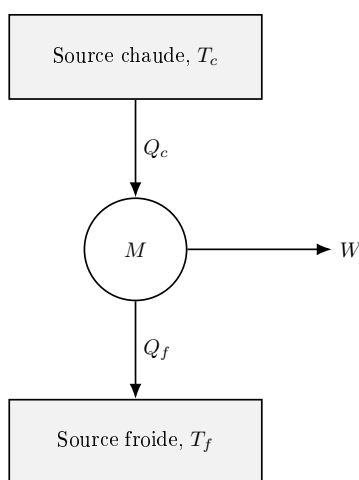


FIGURE 1 – Un moteur ditherme M échangeant Q_c , Q_f et W avec ses deux sources.

1. Calculer le rendement de Carnot η_C de ce moteur.
2. Un ingénieur affirme avoir conçu un moteur réel atteignant $\eta = 45\%$ entre ces deux mêmes sources. Ce résultat est-il compatible avec le second principe ?
3. L'ingénieur maintient sa mesure de $\eta = 45\%$ et propose de revoir la température de la source froide plutôt que de remettre en cause son moteur (T_c restant fixée à 500 K). Quelle est la température maximale T_f compatible avec ses observations ?
4. Exprimer η_C en fonction de T_c et T_f seuls, et montrer que $0 < \eta_C < 1$ dès que $0 < T_f < T_c$. À quelle température (limite, physiquement inaccessible) de la source froide aurait-on $\eta_C = 1$?
5. En quoi le résultat de la question précédente redonne-t-il très exactement l'impossibilité du « climatiseur parfait » évoquée en cours ? Pourquoi le fait que η_C ne dépende que de T_c et T_f – et ni du fluide utilisé, ni des détails de construction du moteur – est-il une affirmation si forte ?

Exercice 2 — Réfrigérateur à effet Peltier

Un réfrigérateur (ou un climatiseur) est une machine thermique ditherme qui fonctionne selon le cycle *inverse* d'un moteur : on lui fournit un travail $W > 0$ pour qu'il prélève une chaleur

$Q_f > 0$ à une source froide de température T_f (l'intérieur de l'appareil, ou une pièce à climatiser) et qu'il en rejette une partie $Q_c > 0$ à une source chaude de température $T_c > T_f$ (l'atmosphère). Comme pour le moteur de l'exercice précédent, le second principe borne les performances de toute machine ditherme fonctionnant selon ce cycle inverse entre T_c et T_f : le *coefficient de performance* (COP) $e = Q_f/W$ vérifie

$$e \leq e_C = \frac{T_f}{T_c - T_f},$$

avec égalité si et seulement si le cycle est réversible (résultat démontré à la leçon 10).

On considère un réfrigérateur à effet Peltier fonctionnant entre une source froide à $T_f = 250$ K et une source chaude (l'atmosphère) à $T_c = 300$ K. Il reçoit un travail $W = 200$ J par cycle.

1. Faire un schéma représentant les échanges d'énergie de ce réfrigérateur avec ses deux sources (on pourra s'inspirer du schéma du moteur ditherme de l'exercice précédent, en veillant bien au sens de chaque flèche).
2. Définir le coefficient de performance (COP) d'un réfrigérateur.
3. Calculer le COP maximal théorique (COP de Carnot) pour ce cycle.
4. Calculer la quantité de chaleur maximale Q_f prélevée à la source froide par cycle, dans ce cas optimal.
5. Par un bilan d'énergie sur un cycle, en déduire la chaleur Q_c rejetée à l'atmosphère dans ce même cas optimal. Vérifier que $Q_c > Q_f$, et interpréter physiquement la différence $Q_c - Q_f$.
6. Pourquoi ce réfrigérateur a-t-il absolument besoin de recevoir un travail non nul pour fonctionner, alors qu'il ne fait « que » déplacer de la chaleur d'un endroit à un autre ? Relier votre réponse à l'énoncé de Clausius du second principe.

Exercice 3 — Stefan (1879) : le T^4 par analyse dimensionnelle

On appelle *corps noir* une surface idéale qui absorbe tout rayonnement incident et réémet un rayonnement thermique ne dépendant que de sa température T . En 1879, en étudiant des mesures de rayonnement sur un fil de platine chauffé, Josef Stefan remarque que la puissance P rayonnée par unité de surface d'un corps noir (en $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$) croît beaucoup plus vite que ce que suggéraient les modèles de l'époque, et propose empiriquement une loi de la forme

$$P = \sigma T^n,$$

où σ est une constante universelle (indépendante du corps noir considéré) et n un exposant entier à déterminer. On se propose ici de retrouver la valeur de n par un raisonnement dimensionnel, puis d'en tirer une application numérique.

1. On admet que σ se construit uniquement à partir de trois constantes fondamentales : la constante de Planck réduite \hbar (J·s), la vitesse de la lumière c ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$), et la constante de Boltzmann k_B ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$) – sachant que k_B et T n'interviennent physiquement que par le produit $k_B T$ (une énergie), on peut écrire $P = \hbar^a c^b (k_B T)^n$ à une constante numérique sans dimension près (avec donc le même exposant n pour k_B et pour T). En imposant l'homogénéité de cette relation vis-à-vis des unités de masse, longueur et temps, déterminer a , b et n .
2. Deux corps noirs identiques sont l'un à T , l'autre à $2T$. Par quel facteur la puissance totale rayonnée par le second dépasse-t-elle celle du premier ?
3. La photosphère solaire rayonne environ $P = 6,5 \times 10^7 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$. En supposant le Soleil corps noir, estimer sa température de surface ($\sigma = 5,67 \times 10^{-8} \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-4}$).

Exercice 4 — Einstein (1907) : la chaleur spécifique du solide

Einstein modélise un cristal de N atomes par $3N$ oscillateurs harmoniques indépendants de même fréquence (chaque atome contribuant trois degrés de liberté vibrationnels, un par direction de l'espace). On admet que la capacité calorifique à volume constant du solide s'écrit

$$C_V = 3Nk_B \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}, \quad x = \frac{\Theta_E}{T},$$

où Θ_E est la température d'Einstein caractéristique du cristal et k_B la constante de Boltzmann.

1. Calculer $\lim_{T \rightarrow \infty} C_V$ et retrouver la loi de Dulong-Petit ($C_V \rightarrow 3Nk_B$).
2. Montrer que pour $T \ll \Theta_E$, on a $C_V \approx 3Nk_B(x^2 e^{-x})$ et que $C_V \rightarrow 0$ quand $T \rightarrow 0$.
3. Pour le cuivre ($\Theta_E \approx 340$ K), comparer C_V à $3Nk_B$ à $T = 300$ K et à $T = 10$ K (ordre de grandeur).
4. Pourquoi ce modèle améliore-t-il la loi classique tout en restant insuffisant à basse température ?

Exercice 5 — Carnot (1824) : rendement universel par l'absurde

Carnot se demande si le rendement d'une machine thermique dépend du fluide de travail ou de la construction mécanique. Il considère deux machines M_1 et M_2 réversibles fonctionnant entre les mêmes sources chaude (T_c) et froide (T_f), de rendements respectifs $\eta_1 > \eta_2$. On admet l'énoncé de Clausius du second principe : il est impossible qu'un système échange spontanément de la chaleur d'une source froide vers une source chaude sans qu'aucun travail ne soit fourni de l'extérieur.

1. M_1 fonctionne en moteur : elle prélève Q_c à la source chaude et en rejette $Q_f^{(1)} = Q_c(1 - \eta_1)$ à la source froide. Quel travail W_1 produit-elle par cycle ?
2. On utilise la *totalité* de ce travail W_1 pour actionner M_2 en sens inverse (cycle récepteur, comme une pompe à chaleur). Exprimer, en fonction de W_1 et η_2 , la chaleur $Q_c^{(2)}$ que M_2 rejette alors à la source chaude et la chaleur $Q_f^{(2)}$ qu'elle prélève à la source froide.
3. Vérifier que le travail net échangé avec l'extérieur par l'ensemble $\{M_1 + M_2$ en sens inverse $\}$ est nul, puis calculer le bilan net de chaleur reçu par la source chaude et par la source froide. Que constate-t-on ?
4. Conclure sur l'existence de $\eta_1 > \eta_2$ pour deux machines réversibles entre mêmes sources. Que dit-on aujourd'hui de ce raisonnement, alors que Carnot croyait au calorique ?

Exercice 6 — Mayer et Joule : l'équivalent mécanique de la chaleur

Une chute d'eau de hauteur $h = 50$ m déverse un débit $Q = 1000$ kg d'eau par seconde. On admet, comme Mayer (1842) et Joule après lui, que toute l'énergie mécanique perdue par l'eau au cours de sa chute se retrouve intégralement sous forme de chaleur – l'idée étant qu'aucune énergie ne disparaît, mais qu'elle change seulement de forme, de mécanique à thermique.

1. Exprimer puis calculer la puissance mécanique \mathcal{P} perdue par ce flux d'eau, en fonction de Q , h et $g = 9,81 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$.

2. On isole maintenant, par la pensée, 1 kg de cette eau qui chute de la hauteur h puis s'immobilise, et on suppose que la totalité de son énergie mécanique perdue reste emmagasinée dans cette même eau sous forme de chaleur (elle ne se dilue pas dans un bassin extérieur). Exprimer, en Joules, l'énergie W ainsi convertie.
3. Par définition, une calorie (cal) est la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1 K la température de 1 gramme d'eau liquide. On mesure expérimentalement que ce même kilogramme d'eau voit sa température s'élever de $\Delta T \approx 0,117$ K après la chute. Exprimer, *en calories, sans utiliser Joule ni aucune constante exprimée en $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$* , la quantité de chaleur Q_{cal} correspondante.
4. En déduire l'équivalent mécanique de la chaleur $J = W/Q_{\text{cal}}$, exprimé en $J \cdot \text{cal}^{-1}$, et comparer à la valeur moderne ($4,184 J \cdot \text{cal}^{-1}$).
5. Comment ce résultat préfigure-t-il le premier principe ?

Exercice 7 — Clausius (1850) : réconcilier Carnot et la conservation de l'énergie

Le premier principe autorise a priori un moteur cyclique monotherme convertissant intégralement une chaleur Q en travail ($W = Q$, rendement 100%). Carnot, lui, affirme qu'aucune machine ne peut avoir un rendement supérieur au cycle réversible entre deux sources $T_c > T_f$. On se propose de retrouver, comme Clausius, une conséquence quantitative de ce résultat.

On modélise le fluide moteur par un gaz parfait de coefficient γ parcourant un cycle de Carnot réversible : une détente isotherme à T_c ($A \rightarrow B$, volumes $V_A \rightarrow V_B$), une détente adiabatique ($B \rightarrow C$, la température passant de T_c à T_f), une compression isotherme à T_f ($C \rightarrow D$, volumes $V_C \rightarrow V_D$), puis une compression adiabatique ($D \rightarrow A$, ramenant le gaz à T_c).

1. Écrire le bilan énergétique de ce moteur : exprimer le travail W produit par cycle en fonction de la chaleur Q_c reçue à T_c et de la chaleur Q_f rejetée à T_f (comptées positivement), et en déduire $\eta_C = W/Q_c$ en fonction de Q_c et Q_f .
2. Exprimer Q_c (reçue sur $A \rightarrow B$) et Q_f (rejetée sur $C \rightarrow D$) à l'aide de n , R , T_c , T_f et des volumes V_A, V_B, V_C, V_D .
3. En appliquant la loi de Laplace $TV^{\gamma-1} = \text{cste}$ sur chacune des deux branches adiabatiques $B \rightarrow C$ et $D \rightarrow A$, montrer que $V_B/V_A = V_C/V_D$.
4. On définit $q = Q/T$ pour chaque échange réversible (en comptant algébriquement $+Q_c/T_c$ pour la chaleur reçue et $-Q_f/T_f$ pour la chaleur rejetée). En utilisant les questions précédentes, montrer que $\oint \delta q = Q_c/T_c - Q_f/T_f = 0$ sur ce cycle réversible.
5. Un moteur réel de rendement $\eta < \eta_C$ rejette, pour la même chaleur Q_c reçue, une chaleur $Q'_f > Q_f$ au froid (où Q_f est la valeur réversible de la question précédente). Que vaut alors $Q_c/T_c - Q'_f/T_f$? Interpréter le signe obtenu à la lumière de l'inégalité de Clausius $\oint \delta Q/T \leq 0$.
6. En quel sens Clausius a-t-il « comblé » la lacune de Carnot tout en conservant son résultat sur le rendement maximal ?

Exercice 8 — Équilibre thermique de deux blocs

Deux blocs métalliques, A de masse $m_A = 1$ kg et de capacité thermique massique $c_A = 500 J \cdot kg^{-1} K^{-1}$, initialement à $T_A = 400$ K, et B de masse $m_B = 2$ kg et $c_B = 300 J \cdot kg^{-1} K^{-1}$, initialement à $T_B = 300$ K, sont mis en contact par une paroi rigide, diathermane (elle laisse

passer la chaleur) et imperméable. L'ensemble $\{A, B\}$ est par ailleurs isolé de l'extérieur par des parois rigides, adiabatiques et imperméables.

1. Sans calcul, justifier que l'énergie interne totale $U_A + U_B$ est conservée au cours de cette évolution. Quel paramètre intensif, une fois égalisé entre A et B , caractérise l'état d'équilibre final ?
2. En déduire la température d'équilibre T_{eq} .
3. Sans calculer l'entropie (notion introduite à la leçon 5), pourquoi peut-on déjà affirmer que cette évolution est irréversible, c'est-à-dire qu'on n'observera jamais les deux blocs s'écarter spontanément de T_{eq} pour retrouver T_A et T_B ?

Exercice 9 — Travail et chaleur le long de trois chemins élémentaires

On considère un système fermé constitué de n moles de gaz parfait monoatomique ($U = \frac{3}{2}nRT$), initialement dans l'état $A(P_A, V_A, T_A)$. Toutes les transformations sont quasi-statiques.

1. Compression isotherme $A \rightarrow B$ jusqu'à $V_B = V_A/2$. Calculer P_B , puis W , ΔU et Q sur cette branche.
2. Détente isobare $B \rightarrow C$ jusqu'à $V_C = V_A$. Calculer T_C , puis W , ΔU et Q .
3. Refroidissement isochore $C \rightarrow A$ qui referme le cycle. Calculer W , ΔU et Q .
4. Représenter le cycle $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow A$ dans le diagramme de Clapeyron (V, P). Application numérique pour $n = 1$ mol, $P_A = 1,0$ bar, $T_A = 300$ K : donner (P, V, T) en chacun des trois points.
5. Comparer $W_{A \rightarrow B}$ au travail $W_{A \rightarrow C \rightarrow B}$ reçu le long du chemin isochore $A \rightarrow C$ puis isobare $C \rightarrow B$. Commenter.
6. Le cycle $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow A$ est-il moteur ou récepteur ? Calculer le travail total et vérifier la cohérence avec le sens de parcours.
7. Représenter le même cycle dans le diagramme (T, P).

Exercice 10 — Chauffage à pression constante : découverte de C_P

Une mole de gaz parfait monoatomique ($C_V = \frac{3}{2}R$) est enfermée dans une enceinte de volume initial $V_0 = 25$ L, fermée par un piston mobile sans frottement soumis à la pression atmosphérique $P_0 = 1,0 \times 10^5$ Pa, supposée constante. Le système est initialement à l'équilibre. Une petite résistance électrique placée dans l'enceinte apporte une chaleur $Q = 1000$ J de façon quasi-statique.

1. Déterminer numériquement la température initiale T_0 .
2. Déterminer l'état final (température, pression, volume) de façon littérale puis numérique. Calculer W et ΔU . Quelle fraction de la chaleur apportée sert à repousser l'atmosphère ?
3. Ce calcul permet de définir la capacité thermique molaire à pression constante, $C_P = (\delta Q/dT)_P$. Exprimer C_P en fonction de C_V et R . Cette formule est un cas particulier d'une relation générale que l'on démontrera plus tard (relation de Mayer).

Exercice 11 — Détente de Joule-Gay-Lussac : irréversibilité et dépendance au chemin

Un récipient rigide et calorifugé est séparé en deux compartiments de même volume V_0 par une paroi amovible. Le compartiment de gauche contient n moles de gaz parfait dans l'état (P_0, V_0, T_0) ; celui de droite est vide. On retire brusquement la paroi (détente dite de Joule-Gay-Lussac, étudiée par Gay-Lussac en 1807 puis reprise plus précisément par Joule en 1845).

1. Justifier que $W = 0$, puis que $Q = 0$. En déduire ΔU , puis la température finale T_f pour ce gaz parfait.
2. Pourquoi est-il impossible de représenter cette transformation par un chemin continu dans le diagramme de Clapeyron (P, V) ?
3. On réalise, à partir du même état initial, une détente *isotherme quasi-statique* (piston déplacé lentement) vers l'état $(T_0, 2V_0)$. Calculer le travail W' et le transfert thermique Q' pour cette seconde transformation.
4. Comparer les résultats des questions 1 et 3, alors que l'état final (même température T_0 , même volume $2V_0$) est identique dans les deux cas. Qu'en conclure sur la nature de W et de Q ?
5. Peut-on conclure de $Q = 0$ que la détente de la question 1 ne comporte aucune irréversibilité ? Sur quel argument simple, indépendant de tout calcul, peut-on déjà affirmer le contraire ?

Exercice 12 — Deux gaz séparés par une paroi interne

Un récipient rigide, isolé de l'extérieur, contient deux gaz parfaits monoatomiques séparés par une paroi interne initialement fixe, étanche et adiabatique. Le compartiment 1 contient n_1 moles à la température T_1 ; le compartiment 2 contient $n_2 = 4n_1$ moles à $T_2 = T_1/2$. Les deux compartiments ont le même volume V .

1. Exprimer les pressions initiales P_1 et P_2 et montrer que $P_2 = 2P_1$.
2. À $t = 0$, la paroi devient diatherme (mais reste fixe et étanche). En appliquant le premier principe au système global, déterminer la température finale T_f et les pressions finales de chaque compartiment, en fonction de T_1 et P_1 .
3. Quelle énergie a été échangée entre les deux compartiments (en fonction de n_1, R, T_1) ? Sous quelle forme ?
4. On suppose maintenant qu'à $t = 0$ la paroi devient diatherme *et* mobile. Déterminer la température, la pression commune et les volumes finaux. Comparer les variations d'énergie interne de chaque gaz à celles de la question 2 et commenter la forme des échanges d'énergie.
5. Application numérique pour $n_1 = 1$ mol, $T_1 = 600$ K.

Exercice 13 — Adiabatique réversible d'un gaz parfait : lois de Laplace

On considère n moles de gaz parfait d'indice adiabatique $\gamma = C_P/C_V$ supposé constant. On admet la relation de Mayer $C_P - C_V = nR$ (voir l'exercice sur la découverte de C_P).

1. Montrer que

$$C_V = \frac{nR}{\gamma - 1}, \quad C_P = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1}.$$

- Le gaz subit une transformation adiabatique réversible. En partant du premier principe sous forme différentielle, montrer que

$$\frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \frac{dV}{V} = 0,$$

puis en déduire que $TV^{\gamma-1} = \text{cste}$ le long de la transformation.

- En déduire les deux autres formes de la loi de Laplace : $PV^\gamma = \text{cste}$ et $T^\gamma P^{1-\gamma} = \text{cste}$.
- Détente adiabatique réversible qui double le volume, pour un gaz monoatomique ($\gamma = 5/3$), $n = 1$ mol, $T_I = 300$ K. Calculer T_F puis W , et commenter les signes.
- Dans le diagramme de Clapeyron, comparer en un même point (V, P) la pente d'une adiabatique réversible et celle d'une isotherme.

Exercice 14 — Travail d'une transformation polytropique $PV^k = \text{cste}$

On considère une transformation quasi-statique d'un gaz parfait telle que $PV^k = \text{cste}$, $k \in \mathbb{R}$, $k \neq 1$.

- Calculer $W_{A \rightarrow B}$ en fonction de P_A, V_A, P_B, V_B et k .
- Retrouver le résultat pour une isobare ($k = 0$).
- Conclure directement pour une isochore sans utiliser la formule générale.
- Expliquer pourquoi $k = 1$ est exclu, puis retrouver $W = -nRT \ln(V_B/V_A)$.
- Pour $k = \gamma = 5/3$ (adiabatique réversible, monoatomique), montrer que $W = \Delta U$.

Exercice 15 — Compression adiabatique : progressive ou brutale

Un cylindre vertical de section $S = 200 \text{ cm}^2$, aux parois calorifugées, est fermé par un piston calorifugé de masse négligeable, mobile sans frottement. Il contient $m = 2,0$ g d'hélium (gaz parfait monoatomique, $M = 4,0$ g/mol, $\gamma = 5/3$) dans les conditions initiales $T_0 = 300$ K, $P_0 = 1,0$ bar. On prendra $g = 10 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$.

- Calculer le nombre de moles n et le volume initial V_0 .
- On dépose très progressivement, grain par grain, une masse totale $M_s = 100$ kg de sable sur le piston. Justifier que la transformation peut être considérée comme réversible, et calculer le taux de compression $x = P_1/P_0$. La valeur de x dépend-elle de la façon de déposer le sable ?
- Calculer T_1 et V_1 dans l'état final.
- On repart de l'état initial et on dépose cette fois les 100 kg d'un seul coup : le gaz subit brutalement la pression extérieure constante P_1 . En appliquant le premier principe, montrer que

$$T_2 = T_0 \frac{1 + (\gamma - 1)x}{\gamma},$$

et calculer T_2 et V_2 .

- Comparer T_1 et T_2 . Laquelle des deux compressions chauffe le plus le gaz ? Interpréter.
- Depuis l'état de la question 4, on retire brutalement tout le sable. Déterminer l'état final (T_3, V_3) . Revient-on à l'état initial ? Conclure.

Exercice 16 — Cycle biisobare-biisochore : bilan energetique complet

On considere n moles de gaz parfait monoatomique ($U = \frac{3}{2}nRT$) decrivant, dans le plan de Clapeyron (V, P), le cycle a deux isochores et deux isobares, parcouru dans le sens horaire :

$$1(V_1, P_1) \xrightarrow{\text{isochore}} 3(V_1, P_2) \xrightarrow{\text{isobare}} 2(V_2, P_2) \xrightarrow{\text{isochore}} 4(V_2, P_1) \xrightarrow{\text{isobare}} 1(V_1, P_1)$$

avec $P_2 > P_1$ et $V_2 > V_1$.

1. Exprimer ΔU , W et Q sur chacune des quatre branches, en fonction de P_1, P_2, V_1, V_2 uniquement.
2. Verifier que $\Delta U_{\text{total}} = 0$ et que $Q_{\text{total}} = -W_{\text{total}}$.
3. Application numerique : $P_1 = 1,0$ bar, $P_2 = 3,0$ bar, $V_1 = 5,0$ L, $V_2 = 15,0$ L.
4. Sur quelles branches le systeme recoit-il de la chaleur ? Commenter.

Exercice 17 — Cycle triangulaire

On considere n moles de gaz parfait monoatomique decrivant le cycle $A \rightarrow C \rightarrow B \rightarrow A$, avec

$$A(V_0, P_0), \quad C(V_0, 2P_0), \quad B(2V_0, P_0),$$

$A \rightarrow C$ isochore, $B \rightarrow A$ isobare, $C \rightarrow B$ segment de droite dans le plan (V, P).

1. Verifier que le sens $A \rightarrow C \rightarrow B \rightarrow A$ est bien horaire.
2. Determiner $P(V)$ de la droite $C \rightarrow B$.
3. Calculer ΔU , W et Q sur chacune des trois branches.
4. Verifier $\Delta U_{\text{total}} = 0$ et que W_{total} egale l'aire du triangle.
5. Montrer que $\Delta U_{C \rightarrow B} = 0$ bien que la transformation ne soit pas isotherme.

Exercice 18 — Cycle de Lenoir

Une mole de gaz parfait diatomique ($C_V = \frac{5}{2}R$, $C_P = \frac{7}{2}R$) est initialement dans l'état A de coordonnées $P_0 = 2,0 \times 10^5$ Pa et $V_0 = 14$ L dans le diagramme de Clapeyron. On lui fait subir successivement :

- une détente isobare $A \rightarrow B$ qui triple son volume ;
- une compression isotherme quasi-statique $B \rightarrow C$ qui le ramène au volume initial ;
- un refroidissement isochore $C \rightarrow A$ qui le ramène à l'état initial.

1. Représenter le cycle $ABCA$ dans le diagramme de Clapeyron. Calculer T_A , la température T_B de l'isotherme, et la pression maximale P_C atteinte.
2. Calculer W et Q sur chacune des trois branches, puis sur le cycle complet. On remarquera que $RT_A = P_0 V_0$.
3. Le cycle ainsi parcouru est-il moteur ou récepteur ? Retrouver ce résultat à partir du sens de parcours dans le diagramme. Comment faudrait-il le parcourir pour en faire un moteur ?

Exercice 19 — Cycle frigorifique : le meme cycle parcouru a l'envers

On reprend le cycle biisobare-biisochore de l'exercice *cycle-biisobare-biisochore* (memes valeurs numeriques), mais parcouru dans le sens **antihoraire** : $1 \rightarrow 4 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 1$.

1. Justifier que chaque W et Q change de signe. Nature de ce cycle ?
2. Identifier les branches ou le systeme absorbe / cede de la chaleur.
3. Calculer Q_c , $|Q_h|$ et W .
4. En deduire le $\text{COP} = Q_c/W$. Commenter.

Exercice 20 — Résistance chauffante dans un cylindre cloisonné

Un cylindre horizontal rigide, aux parois calorifugées, est divisé en deux compartiments C_1 et C_2 par un piston mobile sans frottement, lui aussi calorifugé. Chaque compartiment contient de l'hélium (gaz parfait monoatomique, $\gamma = 5/3$) dans le même état initial : $P_0 = 1,0 \times 10^5$ Pa, $V_0 = 1,0$ L, $T_0 = 300$ K. Une résistance électrique placée dans C_1 lui apporte de la chaleur très lentement, jusqu'à ce que la pression commune atteigne $P_1 = 1,5 \times 10^5$ Pa. On supposera toutes les transformations quasi-statiques.

1. Quelle transformation subit le gaz de C_2 ? En déduire son volume V_2 et sa température T_2 finaux.
2. En déduire le volume V_1 et la température T_1 finaux du gaz de C_1 .
3. Calculer les variations d'énergie interne ΔU_1 et ΔU_2 . On remarquera que pour un gaz parfait monoatomique, $U = \frac{3}{2}PV$.
4. En appliquant le premier principe au système global $\{C_1 + C_2\}$, déterminer la chaleur Q fournie par la résistance. Vérifier la cohérence en appliquant le premier principe à C_2 seul, puis à C_1 seul.

Exercice 21 — Entropie du gaz parfait : les formules à tout faire

On considère n moles de gaz parfait de capacité thermique molaire C_v constante, passant d'un état d'équilibre (T_I, V_I) à un état d'équilibre (T_F, V_F) par une transformation *quelconque*.

1. En imaginant un chemin réversible reliant les deux états, montrer que

$$\Delta S = nC_v \ln \frac{T_F}{T_I} + nR \ln \frac{V_F}{V_I}.$$

Pourquoi cette formule vaut-elle aussi pour une transformation irréversible entre ces deux états ?

2. En déduire l'expression de ΔS dans les variables (T, P) . On rappelle la relation de Mayer $C_p = C_v + R$.
3. Quelle est la courbe $\Delta S = 0$ dans les variables (T, V) ? Retrouver la loi de Laplace et justifier le nom d'*isentropique* donné à l'adiabatique réversible.
4. Applications numériques pour $n = 1$ mol de gaz monoatomique ($C_v = \frac{3}{2}R$) : (a) détente isotherme doublant le volume ; (b) chauffage isochore de 300 K à 600 K ; (c) les deux successivement.

Exercice 22 — Chauffage d'une masse d'eau : un, deux, puis N thermostats

On néglige la dilatation de l'eau : la chaleur reçue de façon réversible s'écrit $\delta Q_{\text{rev}} = mc dT$, avec $c = 4180 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ supposée constante. Une masse $m = 1,0 \text{ kg}$ d'eau est initialement à $T_1 = 273 \text{ K}$.

1. L'eau est mise en contact avec un thermostat à $T_2 = 373 \text{ K}$. Quelle est la température finale de l'eau ? Calculer les variations d'entropie de l'eau, du thermostat, et de l'univers {eau + thermostat}. Commenter les signes.
2. On recommence en deux étapes : contact avec un thermostat à $T_3 = 323 \text{ K}$ jusqu'à l'équilibre, puis avec le thermostat à $T_2 = 373 \text{ K}$. Mêmes questions. Comparer à la question 1.
3. Que deviennent ces résultats si on multiplie « à l'infini » le nombre de thermostats intermédiaires ? Commenter.

Exercice 23 — Solide contre thermostat : la fonction $x - 1 - \ln x$

Un solide de capacité thermique totale C (indépendante de la température), initialement à la température T_0 , est mis en contact prolongé avec un thermostat de température T_S invariable. On ne précise pas si T_0 est supérieure ou inférieure à T_S .

1. Exprimer la variation d'entropie du solide, puis celle du thermostat, entre l'état initial et l'état final.
2. Montrer que la variation d'entropie de l'univers {solide + thermostat} s'écrit

$$\Delta S_{\text{univ}} = C f(x), \quad f(x) = x - 1 - \ln x, \quad x = \frac{T_0}{T_S}.$$

3. Étudier le signe de f . Que se passe-t-il pour $x = 1$? Conclure : le sens du transfert de chaleur importe-t-il ?
4. Application numérique pour $C = 500 \text{ J/K}$: $T_0 = 350 \text{ K}$ contre $T_S = 300 \text{ K}$, puis $T_0 = 250 \text{ K}$ contre $T_S = 300 \text{ K}$.

Exercice 24 — Production d'entropie lors d'une détente irréversible

n moles de gaz parfait monoatomique sont initialement à (T_0, P_0, V_0) dans un cylindre à piston. Le piston est maintenu bloqué par une goupille. On retire la goupille : le gaz se détend brusquement contre une pression extérieure constante $P_{\text{ext}} = P_0/2$ jusqu'à l'équilibre mécanique. Les parois sont adiabatiques.

1. Calculer W , Q , ΔU et la température finale T_f .
2. Calculer la variation d'entropie ΔS du gaz lors de cette transformation.
3. Vérifier que $\Delta S > 0$ et interpréter.

Exercice 25 — Détente de Joule et l'astuce fondamentale

n moles de gaz parfait monoatomique, initialement à (T_I, V_0) dans un récipient rigide et calorifugé, subissent une détente de Joule–Gay-Lussac vers le volume total $2V_0$ (l'autre compartiment est vide).

1. Rappeler pourquoi $W = Q = 0$ et $T_F = T_I$. Calculer ΔS du gaz. N'y a-t-il pas contradiction entre $Q = 0$ et $\Delta S \neq 0$?
2. On imagine maintenant un premier chemin réversible : une détente adiabatique réversible de V_0 à $2V_0$ (piston manipulé lentement). Calculer la température T' atteinte et vérifier que $\Delta S = 0$ sur cette étape.
3. Quelle seconde transformation réversible faut-il pour amener le gaz dans le même état final que la détente de Joule ? Calculer sa variation d'entropie et vérifier que le total redonne le ΔS de la question 1.
4. Comparer la variation d'entropie de l'univers dans les deux scénarios (détente de Joule ; chemin réversible en deux étapes). Comment deux transformations peuvent-elles donner le même ΔS au système alors que l'une est irréversible et l'autre non ?

Exercice 26 — Retour sur la compression brutale : bilans d'entropie

On reprend l'exercice *Compression adiabatique : progressive ou brutale* de la leçon 4 : $n = 0,50$ mol d'hélium ($\gamma = 5/3$) dans un cylindre calorifugé, initialement à $T_0 = 300$ K, $P_0 = 1,0$ bar, $V_0 = 12,5$ L. On rappelle les résultats :

- compression réversible jusqu'à $P_1 = 1,5P_0$: $T_1 \approx 353$ K ;
- compression brutale jusqu'à P_1 : $T_2 = 360$ K, $V_2 = 0,8V_0$;
- puis retrait brutal de la surcharge : $T_3 = 312$ K, $V_3 = 1,04V_0$.

1. Sans calcul : que vaut ΔS du gaz pour la compression réversible ? Le vérifier avec la formule de l'entropie du gaz parfait.
2. Calculer ΔS pour la compression brutale. Pourquoi peut-on affirmer que ce résultat mesure directement l'entropie créée S_c ?
3. Calculer ΔS pour le retour brutal, puis pour l'aller-retour complet. Vérifier la cohérence en calculant directement ΔS entre l'état initial et l'état final (T_3, V_3) .
4. Commenter : que reste-t-il de l'aller-retour dans l'état du gaz ?

Exercice 27 — Compression monotherme : réversible ou brutale

On reprend le cylindre de l'exercice précédent ($n = 0,50$ mol d'hélium, $T_0 = 300$ K, $P_0 = 1,0$ bar, $V_0 = 12,5$ L, surcharge portant la pression à $P_1 = 1,5P_0$), mais cette fois les parois sont *diathermanes* et le cylindre baigne dans un thermostat à T_0 .

1. Montrer que l'état final est le même que la surcharge soit posée progressivement ou brutalement : $(P_1, T_0, V_4 = V_0/1,5 \approx 8,3$ L). En déduire ΔS_{gaz} , identique dans les deux cas.
2. Cas réversible (surcharge posée grain par grain) : comment s'appelle cette transformation ? Calculer W_{rev} , Q_{rev} , $\Delta S_{\text{thermostat}}$ et ΔS_{univ} .
3. Cas brutal : pourquoi la transformation n'est-elle pas isotherme, mais seulement monotherme ? Calculer W_{irr} , Q_{irr} , $\Delta S_{\text{thermostat}}$ et ΔS_{univ} .
4. Montrer que $S_c = (W_{\text{irr}} - W_{\text{rev}})/T_0$ et interpréter : où est passé le travail excédentaire ?

Exercice 28 — Machine monotherme : l'énoncé de Kelvin

Un système décrit un cycle au cours duquel il reçoit un travail W de l'extérieur et une chaleur Q d'un thermostat unique de température T_S . L'ensemble {système + thermostat} est isolé thermiquement.

1. Écrire le bilan d'énergie du système sur un cycle. Que vaut $\Delta S_{\text{système}}$ sur un cycle, et pourquoi ?
2. Écrire le bilan entropique de l'ensemble et en déduire le signe de Q , puis celui de W .
3. Conclure : une machine cyclique peut-elle fournir du travail avec une seule source de chaleur ? Dans quel cas limite a-t-on $W = 0$?
4. Un inventeur propose un navire qui se propulserait en prélevant de la chaleur à l'océan (réservoir d'énergie thermique gigantesque), sans autre source. Pourquoi ce « moteur miracle », qui ne viole pourtant pas le premier principe, est-il impossible ?

Exercice 29 — Sackur-Tétrode : tout vérifier

On rappelle la relation fondamentale du gaz parfait monoatomique établie en cours (formule de Sackur-Tétrode) :

$$S(U, V, N) = Nk_B \ln \left[\left(\frac{U}{N} \right)^{3/2} \frac{V}{N} \right] + \frac{5}{2} Nk_B + \alpha N,$$

où α est une constante.

1. Vérifier que S est une fonction homogène de degré 1 de (U, V, N) . Pourquoi est-ce indispensable ?
2. Calculer $(\partial S / \partial U)_{V, N}$ et retrouver l'équation d'état $U = \frac{3}{2} Nk_B T$.
3. Calculer $(\partial S / \partial V)_{U, N}$ et retrouver $PV = Nk_B T$.
4. Calculer le potentiel chimique μ et montrer que $\mu = -T \frac{S}{N} + \frac{5}{2} k_B T$.
5. Vérifier explicitement la relation d'Euler $U = TS - PV + \mu N$.
6. Comment se comporte S lorsque $T \rightarrow 0$ à V, N fixés ? Commenter vis-à-vis du troisième principe.

Exercice 30 — Trois relations fondamentales candidates : une seule est plausible

Parmi les trois relations fondamentales suivantes ($a > 0, b > 0, k_B$ constante de Boltzmann), une seule est plausible :

$$(1) S = k_B \ln \left(\frac{aN}{U} \right), \quad (2) S = a \frac{UV}{N} - b \frac{N^3}{UV}, \quad (3) U = a \frac{S^3}{NV}.$$

1. Éliminer les deux candidates défaillantes en examinant : l'extensivité, le signe de la température, et le troisième principe.
2. Pour la relation plausible, expliciter les trois équations d'état et vérifier que T, P et μ sont bien intensifs.
3. Vérifier que $T \geq 0$ toujours. Que dit ce résultat sur le graphe de U en fonction de S ?
4. Trouver une relation ne reliant que P, V, T, N .
5. Déterminer l'équation des adiabatiques réversibles dans le diagramme (V, P) .

Exercice 31 — Deux systèmes exotiques

A. Un système satisfait la relation fondamentale molaire

$$u = \frac{A}{v^2} e^{s/R},$$

avec $A > 0$ constante et R la constante des gaz parfaits (u, v, s : énergie, volume et entropie molaires). L'état initial est décrit par (T_0, P_0) .

1. Exprimer T et P en fonction de u et v , et en déduire l'équation d'état reliant P, v et T .
2. On fait subir au système une détente isentropique jusqu'à ce que la pression soit divisée par deux. Exprimer la température finale en fonction de T_0 uniquement.

B. Un autre système vérifie les deux équations d'état $U = PV$ et $P = BT^2$ ($B > 0$, nombre de moles fixé).

3. Déterminer sa relation fondamentale $S(U, V)$ à une constante près.
4. Vérifier que les deux équations d'état s'en déduisent bien.

Exercice 32 — Le gaz de photons dans l'Univers

Aux premiers instants de l'Univers, la matière est un plasma chaud de noyaux, d'électrons et de photons. Vers $T_i \approx 3000$ K, les premiers atomes se forment et les photons deviennent libres : on considère qu'à cet instant le gaz de photons est à l'équilibre à T_i , puis qu'il subit une détente adiabatique réversible au fil de l'expansion de l'Univers. On admet sa relation fondamentale :

$$S(U, V) = \frac{4}{3} a V^{1/4} U^{3/4},$$

avec a une constante dimensionnée positive. On remarque que S ne dépend pas de N : le nombre de photons n'est pas conservé.

1. Rappeler la définition d'une fonction homogène de degré 1 et montrer que S en est une.
2. Représenter l'allure de S en fonction de U à V fixé. Concavité ? Commenter.
3. Déterminer T, P et μ dans les variables naturelles (U, V) de S . Montrer en particulier que $U = a^4 V T^4$ et $P = \frac{U}{3V}$, et commenter la valeur de μ .
4. Écrire le premier principe pour ce gaz et le spécialiser à une détente adiabatique réversible. En déduire une relation entre U et V le long de cette transformation.
5. En déduire que $VT^3 = \text{cste}$ le long de la détente.
6. Retrouver ce résultat directement à partir de l'entropie exprimée en variables (T, V) .
7. Le gaz de photons est observé aujourd'hui à $T_f \approx 3$ K (fond diffus cosmologique). De combien le volume de l'Univers a-t-il augmenté depuis l'émission ?

Exercice 33 — Gaz parfait bidimensionnel

On considère N particules monoatomiques confinées dans un plan de surface A (gaz parfait 2D). L'énergie ne dépend que de la température et vaut $U = Nk_B T$ (deux degrés de liberté par particule). L'équation d'état est $PA = Nk_B T$.

1. Montrer que $S(U, A, N) = Nk_B \ln \left(\frac{U}{N} \frac{A}{N} \right) + \alpha N$ à une constante près, en utilisant $1/T = (\partial S / \partial U)_{A, N}$ et $P/T = (\partial S / \partial A)_{U, N}$.
2. Vérifier que S est homogène de degré 1 et calculer μ .
3. Le gaz subit une détente adiabatique réversible. Montrer que $TA^{\gamma-1} = \text{cste}$ avec $\gamma = 2$ en 2D.
4. Comparer à un gaz 3D monoatomique ($\gamma = 5/3$). Pourquoi un gaz d'électrons 2D en métal (couche de surface) est-il qualifié de « basse dimension » en thermodynamique ?

Exercice 34 — Transition du second ordre : potentiel de Landau

Au voisinage de T_c , un système est décrit par un paramètre d'ordre ψ (fraction superfluide ou gap supraconducteur) et l'enthalpie libre molaire

$$g(T, \psi) = g_0(T) + a(T - T_c)\psi^2 + b\psi^4,$$

avec $a, b > 0$ et g_0 indépendant de ψ .

1. À T fixé, minimiser g par rapport à ψ . Montrer que $\psi = 0$ pour $T > T_c$ et $\psi^2 = \frac{a(T_c - T)}{2b}$ pour $T < T_c$.
2. Calculer la chaleur spécifique $c = -T \partial^2 g_0 / \partial T^2$ côté normal ($\psi = 0$) et montrer qu'une discontinuité de c apparaît à T_c si g_0 est régulier (transition du second ordre).
3. Interpréter ψ pour un superfluide (${}^4\text{He}$ sous 2,17 K) ou un supraconducteur (sous T_c).

Exercice 35 — Ferromagnétisme : susceptibilité de Curie-Weiss

Un métal ferromagnétique obéit, au-dessus de sa température de Curie T_c , à la loi de Curie-Weiss :

$$\chi = \frac{C}{T - T_c}, \quad M = \chi H,$$

où M est l'aimantation, H le champ magnétique appliqué, C une constante et χ la susceptibilité.

1. Montrer que $\chi \rightarrow +\infty$ quand $T \rightarrow T_c^+$: signe d'une transition de phase.
2. On admet que l'énergie magnétique molaire vaut $u = -\mu_0 M H / 2$ à champ fixé (approximation linéaire). Exprimer la contribution magnétique à l'entropie molaire $s_M = -\partial u / \partial T|_H$.
3. Au voisinage de T_c , pourquoi le modèle de Curie-Weiss est-il insuffisant ? Relier à l'exercice sur le potentiel de Landau.

Exercice 36 — Les indices ne sont pas optionnels

On veut savoir comment varie le volume de N particules de gaz parfait monoatomique lorsque sa température augmente. La question est incomplète tant qu'on ne précise pas ce qui est maintenu constant.

1. Calculer $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P, N}$ (chauffage isobare).

- Calculer $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{S,N}$ (évolution isentropique). On pourra travailler en différentielles : que devient le premier principe quand $dS = dN = 0$?
- Comparer les deux résultats (signes !) et interpréter physiquement.
- Montrer que le rapport des deux dérivées vaut $-(\gamma - 1)$ et vérifier la cohérence avec la loi de Laplace $TV^{\gamma-1} = \text{cste}$.

Exercice 37 — Relations de réciprocité et relation circulaire

Trois variables x, y, z sont liées par une contrainte $\varphi(x, y, z) = 0$, de sorte que chacune peut s'écrire en fonction des deux autres : $x = x(y, z)$, $y = y(x, z)$, etc.

- Écrire dx en fonction de dy et dz , puis dy en fonction de dx et dz , et substituer la seconde dans la première.
- En choisissant judicieusement $dz = 0$ puis $dx = 0$, démontrer la relation de réciprocité

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z}$$

puis la relation circulaire

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1.$$

- Vérifier explicitement la relation circulaire pour les variables (P, V, T) d'un gaz parfait.
- Pourquoi le -1 (et non $+1$) est-il contre-intuitif mais correct ?

Exercice 38 — Construire l'enthalpie et l'enthalpie libre

On part du premier principe pour un système ouvert en transformation réversible : $dU = T dS - P dV + \mu dN$.

- On cherche une fonction d'état H dont les variables naturelles soient (S, P, N) . Montrer que $H = U + PV$ convient, écrire dH , et en déduire les trois équations d'état associées.
- Écrire la relation de Maxwell issue des dérivées croisées de H par rapport à S et P .
- Construire de même la fonction G de variables naturelles (T, P, N) et écrire dG . Pourquoi G est-elle le potentiel adapté à la chimie ?
- Pour un gaz parfait monoatomique, exprimer H en fonction de T et N uniquement. En déduire $(\partial H / \partial T)_{P,N}$ et faire le lien avec la chaleur reçue lors d'une transformation isobare.

Exercice 39 — Relation de Maxwell à partir de l'énergie libre de Helmholtz

L'énergie libre de Helmholtz F est définie par $F = U - TS$. Sa différentielle est :

$$dF = -S dT - P dV.$$

- Identifier les dérivées partielles de F par rapport à T et V .
- En utilisant la symétrie des dérivées secondes croisées, établir la relation de Maxwell associée à F .
- Vérifier cette relation pour un gaz parfait ($P = nRT/V$).
- Interpréter physiquement la grandeur $(\partial P / \partial T)_V$.

Exercice 40 — Le piège du potentiel chimique du gaz parfait

Un étudiant raisonne ainsi : « puisque $\mu = (\partial U/\partial N)_{S,V}$ et que $U = \frac{3}{2}Nk_B T$ pour le gaz parfait monoatomique, alors $\mu = \frac{3}{2}k_B T$. »

1. À partir de la relation d'Euler $U = TS - PV + \mu N$, montrer que $G = U - TS + PV = \mu N$: pour un corps pur, μ est l'enthalpie libre par particule.
2. En déduire l'expression correcte de μ pour le gaz parfait monoatomique, en fonction de T , S , N et k_B . Comparer au résultat de l'exercice *Sackur-Tétrode*.
3. Où est l'erreur dans le raisonnement de l'étudiant ? Écrire le terme qu'il a oublié.
4. Le résultat correct peut-il coïncider avec $\frac{3}{2}k_B T$? Commenter le signe de μ pour un gaz parfait usuel.

Exercice 41 — Toute la thermodynamique à partir de F

L'énergie libre molaire d'un gaz réel (gaz de Berthelot) s'écrit

$$F(T, V) = -RT \ln\left(\frac{V-b}{b}\right) - \varphi(T) - \frac{a}{VT},$$

où a et b sont des constantes positives et $\varphi(T)$ une fonction de la température seule.

1. Justifier la forme différentielle $dF = -SdT - PdV$ (nombre de moles fixé).
2. En déduire l'équation d'état $P(T, V)$ de ce gaz.
3. Déterminer $S(T, V)$, puis montrer que $U = T\varphi'(T) - \varphi(T) - \frac{2a}{VT}$.
4. Calculer $C_V = (\partial U/\partial T)_V$. Sachant que C_V tend vers une constante C quand $V \rightarrow \infty$, déterminer la forme générale de $\varphi(T)$. On donne $\int_0^T \ln \theta d\theta = T(\ln T - 1)$.
5. Vérifier la relation de Maxwell $(\partial S/\partial V)_T = (\partial P/\partial T)_V$ sur les expressions obtenues.
6. Que devient ce gaz dans la limite $a \rightarrow 0$? Interpréter les rôles respectifs de a et b .

Exercice 42 — Relation de Mayer : $C_p - C_v = nR$

On considère un gaz parfait de n moles. On rappelle que $C_p = (\partial H/\partial T)_P$ et $C_v = (\partial U/\partial T)_V$, et que $H = U + PV$.

1. Exprimer H en fonction de U et montrer que $H = U + nRT$ pour un gaz parfait.
2. En déduire que $C_p - C_v = nR$ (relation de Mayer).
3. Application numérique : pour l'air ($n = 1$ mol, $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$), calculer $C_p - C_v$.
4. Montrer que la relation de Mayer implique $\gamma = C_p/C_v > 1$.

Exercice 43 — Les six coefficients du gaz parfait

On rappelle les définitions, pour n moles de gaz parfait :

$$\delta Q = C_V dT + \ell dV = C_P dT + h dP, \quad \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \quad \beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V, \quad \chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T.$$

1. En utilisant le fait que U ne dépend que de T , montrer que $\ell = P$ pour le gaz parfait. En utilisant le fait que H ne dépend que de T , montrer que $h = -V$.
2. Calculer α , β et χ_T pour le gaz parfait.
3. Vérifier sur ces valeurs les relations générales $\ell = \beta TP$, $h = -\alpha VT$ et $P\beta\chi_T = \alpha$.
4. Démontrer la relation $\ell = h \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T$ et la vérifier pour le gaz parfait.
5. Interpréter physiquement le signe de h : que doit faire la pression d'un gaz parfait qui reçoit de la chaleur à température constante ?

Exercice 44 — Entropie du CO_2 : quand C_V dépend de T

Entre 273 et 500 K, la capacité thermique molaire à volume constant du dioxyde de carbone est bien décrite par

$$c_V(T) = A + BT, \quad A = 23,83 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}, \quad B = 22,15 \times 10^{-3} \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-2}.$$

On traite le CO_2 comme un gaz parfait (au sens $PV = nRT$).

1. Établir, à une constante près, l'expression de l'entropie de n moles de ce gaz en fonction de T et V .
2. Calculer la variation d'entropie ΔS pour un échauffement isochore de cinq moles de CO_2 de 289 K à 400 K.
3. La relation de Mayer molaire $c_P - c_V = R$ reste-t-elle valable ? Que vaut $c_P(T)$?

Exercice 45 — Relations de Clapeyron : la loi de Joule démontrée

On rappelle les relations de Maxwell issues de F et de G :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P.$$

1. À partir des définitions $\ell = T (\partial S / \partial V)_T$ et $h = T (\partial S / \partial P)_T$, démontrer les deux relations de Clapeyron :

$$\ell = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V, \quad h = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P.$$

2. En déduire l'identité générale

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P.$$

3. Montrer que pour tout fluide dont la pression est proportionnelle à T à volume fixé, l'énergie interne ne dépend pas du volume. Vérifier explicitement pour le gaz parfait : c'est la (première) loi de Joule, ici *démontrée* et non postulée.
4. L'expérience de la détente de Joule montre en réalité un léger refroidissement pour les gaz réels. Qu'est-ce que cela révèle sur $(\partial P / \partial T)_V$ des gaz réels ?

Exercice 46 — Gaz de van der Waals : énergie interne et détente de Joule

Le gaz de van der Waals a pour équation d'état

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2},$$

avec $a, b > 0$. On suppose C_V constant.

1. Calculer $\ell = T(\partial P/\partial T)_V$ puis $(\partial U/\partial V)_T$.
2. En déduire que $U(T, V) = C_V T - \frac{an^2}{V} + \text{cste}$. Interpréter le signe du terme en a .
3. Ce gaz subit une détente de Joule (récipient calorifugé, détente dans le vide) de V_0 vers $2V_0$. Montrer que

$$\Delta T = -\frac{an^2}{2V_0 C_V} < 0.$$

4. Application numérique pour une mole de diazote : $a = 0,137 \text{ Pa}\cdot\text{m}^6\cdot\text{mol}^{-2}$, $C_V = \frac{5}{2}R$, $V_0 = 1,0 \text{ L}$. Commenter la petitesse du résultat et expliquer pourquoi l'expérience historique de Joule (avec un calorimètre à eau) n'a rien détecté.

Exercice 47 — Dilatation thermique des océans

Les rapports du GIEC estiment que l'excès de flux radiatif dû à l'effet de serre injecte dans les océans environ $E = 5 \times 10^{21} \text{ J}$ par an. Données : coefficient de dilatation isobare de l'eau $\alpha \approx 2,5 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ (à 20°C), capacité thermique massique $c \approx 4180 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, masse volumique $\rho = 1000 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, profondeur moyenne des océans $H = 4000 \text{ m}$, rayon terrestre $R_T = 6400 \text{ km}$, fraction de la surface terrestre couverte par les océans : 75 %.

1. Convertir E en puissance moyenne. Comparer à la puissance d'une centrale nucléaire ($\sim 10^9 \text{ W}$).
2. Estimer la masse totale des océans, puis l'élévation annuelle de température ΔT qui résulte de l'apport E .
3. Montrer qu'une colonne d'eau de hauteur H chauffée de ΔT s'élève de $\Delta h = \alpha H \Delta T$. Estimer la montée annuelle du niveau de la mer par simple dilatation thermique, puis sur un siècle.
4. Citer au moins une raison pour laquelle la hausse réellement observée ($\sim 3 \text{ mm/an}$) est plus grande.

Exercice 48 — Relation de Mayer générale et stabilité : $\gamma > 1$

On rappelle la relation de Mayer générale établie en cours :

$$C_P - C_V = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P,$$

ainsi que les définitions de α , β , χ_T et la relation $P\beta\chi_T = \alpha$.

1. Exprimer $C_P - C_V$ en fonction de T , V , α et χ_T uniquement.
2. La stabilité thermodynamique impose $C_V \geq 0$ et $\chi_T \geq 0$ (vu en cours). En déduire que $\gamma = C_P/C_V \geq 1$. Dans quel cas a-t-on exactement $\gamma = 1$?

- Vérifier que la formule de la question 1 redonne $C_P - C_V = nR$ pour le gaz parfait.
- Pour l'eau liquide à 4 °C, le coefficient de dilatation α s'annule (anomalie dilatométrique). Que valent alors $C_P - C_V$ et γ ? Commenter le cas général des phases condensées.

Exercice 49 — Équation d'état d'un liquide ou solide

On modélise une phase condensée par $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ et $\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$ constants. On note (T_0, P_0, V_0) un état de référence.

- Intégrer les définitions pour obtenir $V(T, P) = V_0 \exp[\alpha(T - T_0) - \chi_T(P - P_0)]$, puis le développement linéaire à faible écart.
- On admet $C_P = mc$ constant. Montrer que $S(T, P) = mc \ln(T/T_0) - \alpha V_0(P - P_0) + \text{cste}$ à l'ordre linéaire en α et χ_T .
- Comparer au modèle incompressible ($\alpha = \chi_T = 0$) vu en cours : pourquoi ce dernier est-il pathologique ?
- Application : pour l'eau liquide ($\alpha \approx 2,1 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, $\chi_T \approx 4,5 \times 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$, $V_0 = 18 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), estimer la variation de volume molaire entre $P_0 = 1 \text{ bar}$ et $P = 1000 \text{ bar}$ à $T = T_0$.

Exercice 50 — Détente de Joule-Thomson

Une détente de Joule-Thomson est une détente lente (quasi-statique) à enthalpie constante : le fluide passe d'une pression P_i à $P_f < P_i$ à travers un tamis ou une valve.

- Montrer que la variation de température s'écrit $\Delta T = \int_{P_i}^{P_f} \mu_{JT} dP$ avec $\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H$.
- Établir $\mu_{JT} = \frac{1}{C_P} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - V \right] = \frac{V}{C_P} (\alpha T - 1)$.
- Pour un gaz parfait, que vaut μ_{JT} ? Retrouver $\Delta T = 0$.
- Gaz de van der Waals (C_P constant) : montrer que $\mu_{JT} > 0$ pour $T < T_i = 2a/(Rb)$ (température d'inversion). Application : $a = 0,14 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$, $b = 3,9 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ — estimer T_i .

Exercice 51 — Équation de Clausius-Clapeyron et point d'ébullition en altitude

L'eau bout à 100 C sous la pression atmosphérique $P_0 = 1,013 \times 10^5 \text{ Pa}$. Sa chaleur latente de vaporisation est $L = 2,26 \times 10^6 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$.

L'équation de Clausius-Clapeyron donne la pente de la courbe de coexistence liquide-vapeur :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L}{T \Delta v}$$

où $\Delta v = v_g - v_l$ est la variation de volume massique. En supposant que la vapeur est un gaz parfait et que $v_l \ll v_g$:

$$\frac{dP}{dT} \approx \frac{LP}{rT^2}$$

où $r = R/M = 461 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ est la constante spécifique de la vapeur d'eau.

1. Montrer que $P(T) \approx P_0 \exp\left[-\frac{L}{r} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right]$ avec $T_0 = 373 \text{ K}$.
2. Au sommet du Mont-Blanc ($P \approx 0,54 P_0$), à quelle température l'eau bout-elle ?

Exercice 52 — Point triple de l'eau

Au point triple de l'eau : $T_{tr} = 273,16 \text{ K}$ et $P_{tr} = 611 \text{ Pa}$. On donne les volumes massiques : $v_l = 1,0 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$, $v_g = 206 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$, $v_s = 1,09 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$. Chaleurs latentes massiques : $L_{sub} = 2,83 \times 10^6 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$ (solide \rightarrow gaz), $L_{vap} = 2,26 \times 10^6 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$ (liquide \rightarrow gaz).

1. Vérifier la relation de Clapeyron entre les pentes des courbes de sublimation et de vaporisation au point triple : $L_{sub}/(T_{tr}\Delta v_{sg}) \approx L_{vap}/(T_{tr}\Delta v_{lg})$ (à Δv près).
2. Calculer la chaleur latente de fusion $L_{fus} = L_{sub} - L_{vap}$ et la pente de la courbe fusion à T_{tr} .
3. Pourquoi le point triple fixe-t-il historiquement l'échelle Kelvin ?
4. Peut-on faire coexister les trois phases à $P \neq P_{tr}$? Justifier.

Exercice 53 — Gaz de van der Waals : palier de Maxwell

Une mole de CO_2 obéit à $P = RT/(v - b) - a/v^2$ avec $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $a = 0,364 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$, $b = 4,27 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. À $T = 280 \text{ K}$ (sous la température critique), l'isotherme présente une zone instable ($\partial P/\partial v > 0$).

1. Calculer la température critique $T_c = 8a/(27Rb)$ et montrer que $T = 280 \text{ K} < T_c$.
2. On remplace la portion instable par un palier isotherme à P_{sat} . Énoncer la règle des paliers de Maxwell (égalité des aires).
3. Numériquement, on trouve $P_{sat} \approx 3,4 \text{ MPa}$ avec $v_l \approx 4,5 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ et $v_g \approx 1,2 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Un système de volume molaire $v_M = 3 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ est sur le palier : calculer le titre molaire en vapeur $x_v = (v_M - v_l)/(v_g - v_l)$.
4. Interpréter le palier sur le diagramme (P, v) .

Exercice 54 — Au voisinage du point critique

Au voisinage du point critique (T_c, P_c) d'un fluide, la compressibilité isotherme diverge :

$$\chi_T \sim \frac{\kappa}{|T - T_c|},$$

et le volume molaire tend vers $v_c = 3b$ pour un gaz de van der Waals.

1. Rappeler pourquoi $\chi_T > 0$ correspond à une phase stable et $\chi_T < 0$ à une instabilité.
2. Pour $T - T_c = 1 \text{ K}$, avec $\kappa \sim 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{J}^{-1}$, estimer χ_T et commenter (opalescence critique : fluctuations gigantesques).
3. Au point critique strict, que devient la distinction liquide/gaz ? Relier au fluide supercritique du cours.

Exercice 55 — Surfusion et surchauffe : métastabilité

1. Rappeler la différence entre stabilité *locale* et *globale* d'un état d'équilibre, en vous appuyant sur le graphe $S(U)$ du cours.
2. L'eau liquide peut rester liquide jusqu'à $T \approx -40\text{ C}$ (surfusion) si le récipient est parfaitement lisse. Pourquoi une perturbation mécanique déclenche-t-elle la solidification brutale ?
3. De même, l'eau peut être surchauffée au-delà de 100 C sans bouillir. Quel risque présente l'ouverture brusque d'un micro-ondes dans ce cas ?
4. Relier ces phénomènes à l'enveloppe concave de $S(U)$ et au palier de Maxwell.

Exercice 56 — Phases extrêmes : glace et diamant sous pression

Le diagramme simplifié de l'eau comporte, outre la glace I_h ordinaire, des phases III , VI et VII stables au-delà de quelques GPa. Le carbone présente une transition graphite \rightarrow diamant vers $P \approx 5\text{ GPa}$ à température ambiante.

1. À $T = 300\text{ K}$, le graphite est stable à $P < 5\text{ GPa}$ et le diamant au-delà. Quelle transition de phase se produit lors d'une compression isotherme de 0 à 10 GPa ?
2. La glace VII (coordonnée cubique centrée) est stable au-delà de $\sim 2\text{ GPa}$. Pour une planète « océan » avec P croissant avec la profondeur ($\approx 10\text{ MPa/km}$ dans l'eau), à quelle profondeur l'eau ordinaire cède-t-elle place à des glaces denses ?
3. Ordre de grandeur : si $\Delta v < 0$ pour graphite \rightarrow diamant, le signe de dP/dT le long de la coexistence est-il positif ou négatif (Clausius-Clapeyron) ?
4. Pourquoi un « diamant géant » (planète carbonée) n'est-il pas décrit par le seul modèle de van der Waals ?

Exercice 57 — Cycle de Stirling et régénérateur

Le cycle de Stirling idéal est composé de quatre étapes pour n moles de gaz parfait entre une source chaude à T_c et une source froide à T_f ($T_c > T_f$), avec $V_1 < V_2$:

1. $A \rightarrow B$: détente isotherme à T_c de V_1 à V_2 .
 2. $B \rightarrow C$: refroidissement isochore à V_2 de T_c à T_f (chaleur Q_{BC} cédée au régénérateur).
 3. $C \rightarrow D$: compression isotherme à T_f de V_2 à V_1 .
 4. $D \rightarrow A$: réchauffement isochore à V_1 de T_f à T_c (chaleur reprise du régénérateur).
1. Calculer Q_{AB} , Q_{BC} , Q_{CD} , Q_{DA} et les travaux associés.
 2. Montrer que $Q_{BC} + Q_{DA} = 0$: le régénérateur restitue exactement la chaleur stockée.
 3. En déduire le rendement η du cycle. Comparer au rendement de Carnot.

Exercice 58 — Cycle de Carnot complet d'un gaz parfait

De l'air ($\gamma = 1,40$) parcourt le cycle de Carnot réversible ABCD entre une source chaude $T_c = 500\text{ K}$ et une source froide $T_f = 300\text{ K}$. On donne $n = 1,0\text{ mol}$ et, sur l'isotherme chaude BC, $V_B = 5,0\text{ L}$ et $V_C = 17\text{ L}$. Les transformations AB et CD sont adiabatiques réversibles ; BC et DA sont isothermes réversibles.

1. Calculer Q_{BC} (chaleur reçue de la source chaude) et Q_{DA} (chaleur cédée à la source froide).
2. En utilisant les adiabatiques, montrer que $V_D/V_A = V_C/V_B$ et calculer V_A sachant que $V_D = 24 \text{ L}$.
3. Calculer le travail net W par cycle et le rendement η . Comparer à $\eta_C = 1 - T_f/T_c$.
4. Montrer que η ne dépend que de T_c et T_f , pas du gaz de travail.

Exercice 59 — Cycle de Rankine simplifié

Un cycle de Rankine idéal pour la vapeur d'eau comprend : (1) compression liquide adiabatique $1 \rightarrow 2$; (2) chauffage isobare $2 \rightarrow 3$ jusqu'à la vaporisation complète; (3) détente adiabatique réversible dans une turbine $3 \rightarrow 4$; (4) condensation isobare à T_f $4 \rightarrow 1$.

1. Pourquoi la compression du liquide (étape $1 \rightarrow 2$) consomme-t-elle peu de travail comparé à la détente vapeur ($3 \rightarrow 4$) ?
2. On donne $h_2 = 420 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$, $h_3 = 3200 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$, $h_4 = 2200 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$, $h_1 = 200 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ (enthalpies massiques). Calculer le travail net $w = (h_3 - h_4) - (h_2 - h_1)$ et le rendement $\eta = w/(h_3 - h_2)$.
3. Comparer qualitativement η au rendement de Carnot entre $T_c \approx 600 \text{ K}$ (vapeur) et $T_f \approx 300 \text{ K}$.

Exercice 60 — Équilibre stellaire et durée de vie

Une étoile de masse M , rayon R et température centrale T_c est modélisée grossièrement ainsi. La pression de radiation vaut $P_{rad} = \frac{1}{3}aT^4$ avec $a = 7,57 \times 10^{-16} \text{ J}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{K}^{-4}$. La pression thermique du gaz vaut $P_{gas} = nk_B T$. On admet $P_{rad} \approx P_{gas}$ au centre pour une étoile massive.

1. Écrire la condition d'équilibre hydrostatique $\frac{dP}{dr} = -\rho \frac{GM(r)}{r^2}$ et son ordre de grandeur au centre ($P/R \sim \rho GM/R^2$).
2. Le Soleil ($R = 7 \times 10^8 \text{ m}$, $M = 2 \times 10^{30} \text{ kg}$, $T_c \approx 1,5 \times 10^7 \text{ K}$) rayonne comme un corps noir de surface $T_s = 5800 \text{ K}$. Calculer sa luminosité $L = 4\pi R^2 \sigma T_s^4$.
3. La réserve d'énergie nucléaire est $\varepsilon \approx 0,007 Mc^2$ (fraction convertie en énergie). Estimer la durée de vie $\tau \approx \varepsilon/L$ (temps si toute cette énergie partait au débit L).
4. Pourquoi les étoiles très massives ($M \gg M_\odot$) vivent-elles moins longtemps malgré un réservoir plus grand ?

Partie II — Indications

Exercice 1 — Rendement de la machine de Carnot : Le rendement de Carnot est $\eta_C = 1 - T_f/T_c$. Pour la question 3, imposer $\eta = 45\% \leq \eta_C(T_f)$ et résoudre en T_f . Pour la question 5, repenser au climatiseur parfait de l'introduction : que devrait valoir T_f pour convertir toute la chaleur prélevée en travail ?

Exercice 2 — Réfrigérateur à effet Peltier : Le COP d'un réfrigérateur est $e = Q_f/W$. Le COP de Carnot est $e_C = T_f/(T_c - T_f)$. Pour le bilan d'énergie, $\Delta U = 0$ sur un cycle : toute l'énergie reçue (par le travail et par la chaleur prélevée à la source froide) doit ressortir sous forme de chaleur rejetée à la source chaude.

Exercice 3 — Stefan (1879) : le T^4 par analyse dimensionnelle : Question 1 : $[\hbar] = \text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $[c] = \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$, $[k_B T] = \text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$, et $[P] = \text{kg} \cdot \text{s}^{-3}$. Écrire les trois équations obtenues en identifiant les puissances de kg, m et s de part et d'autre, et les résoudre pour a , b , n . Question 3 : inverser $P = \sigma T^n$ une fois n connu.

Exercice 4 — Einstein (1907) : la chaleur spécifique du solide : Grands x : $e^x \gg 1$ et $(e^x - 1)^2 \approx e^{2x}$. Petits x : développer le numérateur et le dénominateur.

Exercice 5 — Carnot (1824) : rendement universel par l'absurde : Réversibilité : faire tourner M_2 en sens inverse échange Q et W avec des signes opposés par rapport à son fonctionnement en moteur, mais les mêmes relations $Q_c^{(2)} = W^{(2)}/\eta_2$ restent valables en valeur absolue. Pour la question 3, faire le bilan sur chaque source séparément et comparer au signe attendu par l'énoncé de Clausius.

Exercice 6 — Mayer et Joule : l'équivalent mécanique de la chaleur : Question 1 : $\mathcal{P} = Qgh$. Question 3 : la définition de la calorie ne fait intervenir que des grammes et des kelvins, jamais de joules – c'est précisément ce qui rend la question 4 non circulaire.

Exercice 7 — Clausius (1850) : réconcilier Carnot et la conservation de l'énergie : Sur une isotherme réversible à température T pour un gaz parfait : $Q = nRT \ln(V_{\text{final}}/V_{\text{initial}})$. Sur une adiabatique réversible, $\delta Q = 0$ et $TV^{\gamma-1}$ est constant. Pour la question 5, comparer Q'_f/T_f à Q_f/T_f sachant que Q_c est inchangée.

Exercice 8 — Équilibre thermique de deux blocs : La paroi entre A et B est rigide (pas de travail échangé) et diathermane (la chaleur peut passer) ; l'extérieur, lui, est totalement isolé du système $\{A, B\}$. Pour la question 2, écrire $dU = mc dT$ pour chaque bloc à volume constant.

Exercice 9 — Travail et chaleur le long de trois chemins élémentaires : Sur une isotherme de gaz parfait, remplacer P par nRT/V dans $\delta W = -P dV$ avant d'intégrer. En diagramme (V, P) , l'aire du cycle vaut le travail fourni si le parcours est horaire. Convention banquier : tout ce qui entre dans le système est compté positivement.

Exercice 10 — Chauffage à pression constante : découverte de C_P : La transformation est isobare : $W = -P_0 \Delta V$, et l'équation d'état donne $P_0 \Delta V = R \Delta T$. Injecter dans le premier principe pour obtenir une équation sur ΔT seul.

Exercice 11 — Détente de Joule-Gay-Lussac : irréversibilité et dépendance au chemin : Le gaz se détend dans le vide : aucune paroi mobile à pousser, $W = 0$ sans qu'il soit besoin d'aucune formule. Une transformation quasi-statique exige l'équilibre à chaque instant intermédiaire. Pour la question 5, penser au caractère spontané (ou non) du processus inverse.

Exercice 12 — Deux gaz séparés par une paroi interne : Le système global est isolé (parois externes rigides et adiabatiques) : $\Delta U_1 + \Delta U_2 = 0$ dans tous les cas. Pour la question 4, l'équilibre impose l'égalité des températures *et* des pressions.

Exercice 13 — Adiabatique réversible d'un gaz parfait : lois de Laplace : Pour la question 2 : $dU = C_V dT$ et $\delta W = -P dV$ avec $P = nRT/V$, puis séparer les variables. Pour la

question 5, différencier $PV^\gamma = \text{cste}$ et $PV = \text{cste}$.

Exercice 14 — Travail d'une transformation polytropique $PV^k = \text{cste}$: Poser $P(V) = CV^{-k}$ avec $C = P_A V_A^k$, intégrer, puis utiliser $CV^{1-k} = PV$.

Exercice 15 — Compression adiabatique : progressive ou brutale : Question 2 : équilibre des forces sur le piston. Question 4 : $W = -P_1(V_2 - V_0)$ car la pression extérieure est constante, et à l'équilibre final $P_2 = P_1$; éliminer les volumes avec l'équation d'état. Question 6 : refaire le même raisonnement avec $P_{\text{ext}} = P_0$ depuis (T_2, P_1) .

Exercice 16 — Cycle biisobare-biisochore : bilan énergétique complet : Utiliser $PV = nRT$ pour éliminer T : sur une isochore $nR \Delta T = V \Delta P$, sur une isobare $nR \Delta T = P \Delta V$. Le travail élémentaire vaut $\delta W = -P_{\text{ext}} dV = -P dV$ (quasi-statique). Convention banquier.

Exercice 17 — Cycle triangulaire : Pour $C \rightarrow B$, chercher $P(V) = aV + b$ en imposant le passage par C et B . Pour la question 5, ΔU ne dépend que des états initial et final.

Exercice 18 — Cycle de Lenoir : $T_A = P_0 V_0 / R$ et sur l'isobare $T \propto V$. Sur l'isotherme, $\Delta U = 0$ et $W = -nRT \ln(V_f / V_i)$. Le sens antihoraire correspond à un cycle récepteur.

Exercice 19 — Cycle frigorifique : le même cycle parcouru à l'envers : Parcourir un cycle à l'envers change le signe de W et Q sur chaque branche. Reutiliser les résultats numériques de l'exercice précédent.

Exercice 20 — Résistance chauffante dans un cylindre cloisonné : Le gaz de C_2 n'échange aucune chaleur (piston et parois calorifugés) et est comprimé de façon quasi-statique : c'est une adiabatique réversible, la loi de Laplace $PV^\gamma = \text{cste}$ s'applique. Le volume total $V_1 + V_2 = 2V_0$ est fixé. Pour le système global, les parois externes sont rigides : seul Q entre.

Exercice 21 — Entropie du gaz parfait : les formules à tout faire : Le long d'un chemin réversible, $dS = \delta Q_{\text{rev}} / T$ avec $\delta Q_{\text{rev}} = dU + P dV$. Séparer les variables grâce à l'équation d'état. S est une fonction d'état : sa variation ne dépend pas du chemin.

Exercice 22 — Chauffage d'une masse d'eau : un, deux, puis N thermostats : Pour l'eau, $\Delta S_{\text{eau}} = mc \ln(T_f / T_i)$ (chemin réversible virtuel). Un thermostat reste à température constante T_S : $\Delta S_{\text{thermostat}} = Q_{\text{thermostat}} / T_S$, où $Q_{\text{thermostat}} = -Q_{\text{eau}}$.

Exercice 23 — Solide contre thermostat : la fonction $x - 1 - \ln x$: Le solide finit à T_S . Pour le signe de f , calculer $f'(x) = 1 - 1/x$ et remarquer que $f(1) = 0$ est un minimum.

Exercice 24 — Production d'entropie lors d'une détente irréversible : Le travail reçu est $W = -P_{\text{ext}}(V_f - V_0)$. À l'équilibre final, $P_f = P_{\text{ext}}$. Utiliser $\Delta U = nC_v \Delta T$ pour trouver T_f , puis calculer ΔS en choisissant un chemin réversible entre les mêmes états initial et final.

Exercice 25 — Détente de Joule et l'astuce fondamentale : Utiliser les formules de l'exercice *entropie-gaz-parfait* et la loi de Laplace. Pour la question 4, le chauffage réversible de la seconde étape exige une suite de thermostats qui cèdent chacun δQ à la température du gaz.

Exercice 26 — Retour sur la compression brutale : bilans d'entropie : Parois calorifugées : $Q = 0$ dans tous les cas, donc $\Delta S = S_c$. Utiliser $\Delta S = nC_v \ln(T_f / T_i) + nR \ln(V_f / V_i)$ avec $nC_v = \frac{3}{2}nR \approx 6,24 \text{ J/K}$ et $nR \approx 4,16 \text{ J/K}$. Les rapports de volumes sont exacts : $V_2 / V_0 = 0,8$, $V_3 / V_2 = 1,3$, $V_3 / V_0 = 1,04$.

Exercice 27 — Compression monotherme : réversible ou brutale : Dans le cas brutal, $W_{\text{irr}} = -P_1(V_4 - V_0)$ car la pression extérieure vaut P_1 dès le début. Dans les deux cas $\Delta U = 0$ (mêmes températures extrêmes), donc $Q = -W$. Le thermostat reçoit $-Q$ à température T_0 .

Exercice 28 — Machine monotherme : l'énoncé de Kelvin : Sur un cycle, toutes les fonctions d'état reviennent à leur valeur initiale. L'entropie du thermostat varie de $-Q / T_S$, et l'entropie créée est positive ou nulle.

Exercice 29 — Sackur-Tétrode : tout vérifier : Développer le logarithme : $S = Nk_B \left[\frac{3}{2} \ln U + \ln V - \frac{5}{2} \ln \dots \right]$

$\frac{5}{2}Nk_B + \alpha N$ avant de dériver. En représentation entropie, $\frac{1}{T} = (\partial S/\partial U)_{V,N}$, $\frac{P}{T} = (\partial S/\partial V)_{U,N}$, $\frac{\mu}{T} = -(\partial S/\partial N)_{U,V}$.

Exercice 30 — Trois relations fondamentales candidates : une seule est plausible : Extensivité : la relation doit être homogène de degré 1 dans ses variables extensives. Troisième principe : $S \rightarrow 0$ quand $T \rightarrow 0$. Pour la question 4, éliminer S entre les expressions de T et P .

Exercice 31 — Deux systèmes exotiques : A : $T = (\partial u/\partial s)_v$ et $P = -(\partial u/\partial v)_s$; sur une isentropique, s est fixé et tout s'exprime en fonction de v . **B :** éliminer T pour exprimer $1/T = (\partial S/\partial U)_V$ en fonction de (U, V) , intégrer, puis fixer la fonction d'intégration avec $(\partial S/\partial V)_U = P/T$.

Exercice 32 — Le gaz de photons dans l'Univers : Représentation entropie : $1/T = (\partial S/\partial U)_V$, $P/T = (\partial S/\partial V)_U$, $\mu/T = -\partial S/\partial N$. Pour la question 4, adiabatique réversible signifie $dS = 0$, donc $dU = -P dV$: séparer les variables.

Exercice 33 — Gaz parfait bidimensionnel : Même méthode que Sackur-Tétrode mais avec A à la place de V et $U = Nk_B T$. Sur l'adiabatique : $dS = 0$ donne $dU = -P dA$.

Exercice 34 — Transition du second ordre : potentiel de Landau : $\partial g/\partial \psi = 2a(T - T_c)\psi + 4b\psi^3$. Pour $T < T_c$, la solution $\psi = 0$ est un maximum local.

Exercice 35 — Ferromagnétisme : susceptibilité de Curie-Weiss : χ diverge : la réponse à un champ infinitésimal devient infinie. Pour s_M , dériver $u = -\mu_0 \chi H^2/2$.

Exercice 36 — Les indices ne sont pas optionnels : Question 1 : isoler V dans $PV = Nk_B T$. Question 2 : $dU = T dS - P dV = -P dV$ et $dU = \frac{3}{2}Nk_B dT$.

Exercice 37 — Relations de réciprocité et relation circulaire : La substitution donne $dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x dx + \left[\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y\right] dz$, valable pour dx et dz arbitraires : identifier les coefficients.

Exercice 38 — Construire l'enthalpie et l'enthalpie libre : Transformée de Legendre : pour échanger une variable extensive contre sa conjuguée intensive, ajouter ou retrancher le produit des deux. Pour la question 4, $H = U + PV = \frac{3}{2}Nk_B T + Nk_B T$.

Exercice 39 — Relation de Maxwell à partir de l'énergie libre de Helmholtz : Si $dF = A dT + B dV$, alors $(\partial A/\partial V)_T = (\partial B/\partial T)_V$ (théorème de Schwarz).

Exercice 40 — Le piège du potentiel chimique du gaz parfait : Dans la dérivée $(\partial U/\partial N)_{S,V}$, ce sont S et V qui sont fixés — pas T . Or $T = T(S, V, N)$ varie quand on ajoute des particules à S, V fixés.

Exercice 41 — Toute la thermodynamique à partir de F : $F = U - TS$ et le premier principe donnent $dF = -S dT - P dV$, d'où $P = -(\partial F/\partial V)_T$ et $S = -(\partial F/\partial T)_V$, puis $U = F + TS$.

Exercice 42 — Relation de Mayer : $C_p - C_v = nR$: Utiliser $PV = nRT$ pour simplifier $H = U + PV$, puis dériver par rapport à T à pression constante.

Exercice 43 — Les six coefficients du gaz parfait : Isotherme : $dU = 0$ donne $\delta Q = P dV$; de même $dH = 0$ donne $\delta Q = -V dP$. Pour la question 4, écrire δQ en variables (T, V) et y substituer dP exprimé en fonction de dT et dV ... ou plus simplement comparer les deux écritures de δQ sur une isotherme.

Exercice 44 — Entropie du CO₂ : quand C_V dépend de T : Reprendre $dS = \frac{nc_V(T)}{T} dT + \frac{nR}{V} dV$ et intégrer terme à terme ; le terme en BT/T donne une contribution linéaire en T .

Exercice 45 — Relations de Clapeyron : la loi de Joule démontrée : Pour la question 2, partir de $dU = T dS - P dV$ et dériver par rapport à V à T fixé. Pour la question 3, écrire

$P = T f(V)$ et calculer.

Exercice 46 — Gaz de van der Waals : énergie interne et détente de Joule : Utiliser l'identité $(\partial U/\partial V)_T = T(\partial P/\partial T)_V - P$ de l'exercice précédent, puis intégrer à T fixé. Dans la détente de Joule, $\Delta U = 0$.

Exercice 47 — Dilatation thermique des océans : Une année vaut environ $3,15 \times 10^7$ s. Pour la question 3, le volume de la colonne de section A vaut $V = AH$ et sa variation isobare est $\Delta V = \alpha V \Delta T$; la section ne changeant pas, tout passe dans la hauteur.

Exercice 48 — Relation de Mayer générale et stabilité : $\gamma > 1$: $(\partial P/\partial T)_V = \beta P$ et $(\partial V/\partial T)_P = \alpha V$, puis éliminer β avec $P\beta\chi_T = \alpha$.

Exercice 49 — Équation d'état d'un liquide ou solide : $dV/V = \alpha dT - \chi_T dP$ à coefficients constants. Pour S : $T dS = C_P dT + h dP$ avec $h = -\alpha VT$.

Exercice 50 — Détente de Joule-Thomson : Enthalpie constante : $dH = T dS + V dP = 0$. Utiliser $(\partial S/\partial P)_T = -(\partial V/\partial T)_P$. Pour VdW : T_i vérifie $\alpha T_i = 1$ avec $\alpha = (V - nb)/(nRTV)$.

Exercice 51 — Équation de Clausius-Clapeyron et point d'ébullition en altitude : Séparer les variables dans l'équation différentielle et intégrer entre T_0 et T . Pour la question 2, inverser la formule pour trouver T .

Exercice 52 — Point triple de l'eau : $\Delta v_{sg} = v_g - v_s$, $\Delta v_{lg} = v_g - v_l$. Au point triple, les trois phases sont en équilibre chimique : $\mu_s = \mu_l = \mu_g$.

Exercice 53 — Gaz de van der Waals : palier de Maxwell : $T_c = 8a/(27Rb)$. Règle des moments : $x_v = (v_M - v_l)/(v_g - v_l)$. Aire Maxwell : $\int_{v_l}^{v_g} (P_{sat} - P(v)) dv = 0$.

Exercice 54 — Au voisinage du point critique : Instabilité VdW : zone où $\partial P/\partial v > 0$. Opalescence : χ_T énorme \Rightarrow fluctuations de densité visibles.

Exercice 55 — Surfusion et surchauffe : métastabilité : Localement stable mais au-dessous de l'enveloppe concave : le système n'a pas encore trouvé le minimum global diphasique.

Exercice 56 — Phases extrêmes : glace et diamant sous pression : Clausius-Clapeyron : $dP/dT = L/(T\Delta v)$. VdW = fluide ; transitions solide-solide ou solide-liquide à haute P demandent d'autres modèles.

Exercice 57 — Cycle de Stirling et régénérateur : Sur les isothermes, $\Delta U = 0$ donc $Q = -W$. Sur les isochores, $W = 0$ donc $Q = \Delta U = nC_v \Delta T$.

Exercice 58 — Cycle de Carnot complet d'un gaz parfait : Isotherme : $Q = nRT \ln(V_{\text{final}}/V_{\text{initial}})$ pour une expansion. Adiabatique : $TV^{\gamma-1} = \text{cste}$, d'où $V_A/V_D = V_C/V_B$.

Exercice 59 — Cycle de Rankine simplifié : Liquide incompressible : $w_{\text{pompe}} = v_l(P_2 - P_1)$ très petit. Turbine : $w_T = h_3 - h_4$.

Exercice 60 — Équilibre stellaire et durée de vie : $\sigma = 5,67 \times 10^{-8} \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-4}$. L fortement sensible à T_s (T^4). Massives : $L \propto M^{3,5}$ environ (loi empirique).

Partie III — Solutions

Exercice 1 — Rendement de la machine de Carnot

1. $\eta_C = 1 - \frac{T_f}{T_c} = 1 - \frac{300}{500} = 0,40 = 40\%$.

2. Le rendement annoncé de 45% dépasse la borne $\eta_C = 40\%$ valable pour toute machine ditherme entre ces deux sources, réversible ou non. C'est donc impossible : soit la mesure de l'ingénieur est erronée, soit son moteur échange en réalité de la chaleur avec d'autres sources que celles annoncées.

3. Le raisonnement se renverse : on ne remet plus en cause η mais on cherche la plage de T_f rendant $\eta = 45\%$ compatible avec le second principe. La condition est $\eta \leq \eta_C(T_f) = 1 - T_f/T_c$, soit

$$T_f \leq T_c(1 - \eta) = 500 \times (1 - 0,45) = 275 \text{ K.}$$

Autrement dit, le moteur de l'ingénieur ne peut atteindre 45% entre $T_c = 500 \text{ K}$ et $T_f = 300 \text{ K}$ (question 2), mais aurait pu l'atteindre s'il avait réellement rejeté sa chaleur vers un réservoir à 275 K ou moins. Ceci illustre une source d'erreur classique : ce ne sont pas les températures annoncées ou supposées qui comptent, mais les températures *réelles* des réservoirs avec lesquels la machine échange effectivement de la chaleur.

4. Comme $T_c > T_f > 0$, on a $0 < T_f/T_c < 1$, donc en multipliant par -1 et en ajoutant 1 : $0 < 1 - T_f/T_c < 1$, c'est-à-dire $0 < \eta_C < 1$. La borne $\eta_C = 1$ ne serait atteinte que dans la limite $T_f \rightarrow 0 \text{ K}$, c'est-à-dire une source froide au zéro absolu – une température physiquement inaccessible (voir le troisième principe, hors programme ici).

5. Le climatiseur parfait décrit en introduction prélèverait de la chaleur à une pièce (source froide) pour la convertir *intégralement* en travail, donc fonctionnerait avec $\eta = 1$. La question précédente montre que cela exigerait $T_f = 0 \text{ K}$: c'est exactement ce que le second principe interdit, et c'est très exactement l'énoncé de Kelvin (« on ne peut pas convertir intégralement de la chaleur en travail au cours d'un cycle »), qui n'est ici qu'une reformulation de $\eta_C < 1$.

Le fait que η_C ne dépende que de T_c et T_f est remarquable car il signifie que tous les moteurs dithermes réversibles fonctionnant entre les deux mêmes températures ont exactement le même rendement, quel que soit le fluide qui les parcourt (gaz parfait, vapeur d'eau, etc.) et quels que soient les détails techniques de leur construction. La limite thermodynamique n'est donc pas un problème d'ingénierie que l'on pourrait un jour surmonter par un meilleur design : c'est une limite de principe, la même pour toutes les machines possibles. Cette universalité, établie par Carnot dès 1824 sans même disposer d'une définition rigoureuse de la température, est ce qui fait du théorème de Carnot un résultat de physique fondamentale et non un simple résultat d'ingénierie.

Exercice 2 — Réfrigérateur à effet Peltier

1. Le schéma reprend celui du moteur ditherme de l'exercice précédent, mais avec des flèches inversées pour Q_c et W : la source froide fournit Q_f à la machine, la machine reçoit un travail W de l'extérieur, et la machine rejette Q_c vers la source chaude.

2. $e = Q_f/W$ où Q_f est la chaleur prélevée à la source froide.

3. $e_C = \frac{T_f}{T_c - T_f} = \frac{250}{300 - 250} = 5$.

4. $Q_f^{\max} = e_C \times W = 5 \times 200 = 1000 \text{ J}$.

5. Sur un cycle, $\Delta U = 0$ pour le fluide de la machine : toute l'énergie reçue (W et Q_f) doit être intégralement restituée sous forme de chaleur Q_c à la source chaude, soit $Q_c = W +$

$Q_f = 200 + 1000 = 1200 \text{ J}$. On a bien $Q_c > Q_f$: l'atmosphère reçoit non seulement la chaleur prélevée à l'intérieur du réfrigérateur, mais *aussi* l'équivalent en chaleur du travail électrique consommé, entièrement dissipé au passage. C'est d'ailleurs ce qu'on ressent concrètement derrière un réfrigérateur ou à la sortie d'un climatiseur : l'air y est plus chaud que ne le justifierait le seul refroidissement de l'intérieur.

6. Si le réfrigérateur ne recevait aucun travail ($W = 0$), il devrait faire passer une chaleur Q_f de la source froide vers la source chaude sans aucune contrepartie : c'est-à-dire faire spontanément remonter de la chaleur du froid vers le chaud. C'est précisément ce que l'énoncé de Clausius du second principe interdit : la chaleur ne s'écoule spontanément que du chaud vers le froid, jamais l'inverse, sauf à fournir un travail extérieur pour « forcer » ce sens contraire. Le travail W est donc le prix physique à payer pour inverser artificiellement le sens spontané du transfert de chaleur.

Exercice 3 — Stefan (1879) : le T^4 par analyse dimensionnelle

Question 1. La relation $P = \hbar^a c^b (k_B T)^n$ a pour dimension

$$\text{kg}^{a+n} \cdot \text{m}^{2a+b+2n} \cdot \text{s}^{-a-b-2n},$$

qui doit être égale à $[P] = \text{kg}^1 \cdot \text{m}^0 \cdot \text{s}^{-3}$. On obtient le système

$$a + n = 1, \quad 2a + b + 2n = 0, \quad -a - b - 2n = -3.$$

La première équation donne $a = 1 - n$; en reportant dans la deuxième, $2(1 - n) + b + 2n = 0 \implies b = -2$; la troisième équation redonne alors $-(1 - n) + 2 - 2n = -3 \implies 1 - n = -3 \implies n = 4$, d'où $a = 1 - 4 = -3$. On trouve donc $n = 4$, et

$$\sigma \propto \frac{k_B^4}{\hbar^3 c^2}.$$

C'est la loi de Stefan-Boltzmann $P = \sigma T^4$: l'exposant est fixé de façon unique par la seule exigence d'homogénéité dimensionnelle, une fois admis que σ ne dépend que de \hbar , c et k_B .

Remarque historique. L'exposant 4 peut en réalité s'obtenir sans aucune notion quantique, par un argument purement thermodynamique dû à Boltzmann (1884) : en admettant que la pression de radiation vaut $P_{\text{rad}} = u/3$ (où u est la densité volumique d'énergie du rayonnement, un résultat d'électromagnétisme classique), une relation de Maxwell appliquée au gaz de photons donne directement $u \propto T^4$. C'est la véritable démonstration historique de l'exposant. La présence de \hbar ci-dessus montre en revanche que la valeur *numérique* du préfacteur σ (qui vaut exactement $\pi^2 k_B^4 / 60 \hbar^3 c^2$) ne pouvait être obtenue qu'après la théorie quantique du rayonnement de Planck (1900) – un raffinement inaccessible à Stefan comme à Boltzmann.

Question 2. Avec $P \propto T^4$, le rapport vaut $(2T/T)^4 = 16$: doubler la température multiplie le flux rayonné par seize.

Question 3. $T = (P/\sigma)^{1/4} = (6,5 \times 10^7 / 5,67 \times 10^{-8})^{1/4} \approx 5800 \text{ K}$, cohérent avec la température de surface solaire admise aujourd'hui ($\approx 5778 \text{ K}$). Stefan lui-même avait obtenu une estimation très proche par cette méthode, avant même que Boltzmann n'en donne une justification théorique.

Exercice 4 — Einstein (1907) : la chaleur spécifique du solide

Question 1. Quand $T \rightarrow \infty$, $x \rightarrow 0$ et $x^2 e^x / (e^x - 1)^2 \rightarrow 1$, donc $C_V \rightarrow 3Nk_B = 3nR$ molaire : chaque oscillateur apporte k_B en moyenne (théorème d'équipartition).

Question 2. Pour $T \ll \Theta_E$, $x \gg 1$: $(e^x - 1)^2 \approx e^{2x}$, donc $C_V \approx 3Nk_B x^2 e^{-x} \rightarrow 0$. Le solide « gèle » thermiquement : les degrés de liberté quantiques ne s'excitent plus.

Question 3. À 300 K : $x = 340/300 \approx 1,13$, correction modérée ($C_V \approx 0,9 \times 3Nk_B$). À 10 K : $x = 34$, terme e^{-x} négligeable : C_V est essentiellement nul, contrairement à Dulong-Petit qui prédirait encore $3Nk_B$.

Question 4. Einstein explique pourquoi C_V baisse à basse T (succès majeur de 1907), mais une seule fréquence donne une décroissance exponentielle, alors que l'expérience montre $C_V \propto T^3$ (loi de Debye, 1912). Le modèle d'Einstein reste pédagogiquement central comme première correction quantique à la thermodynamique classique.

Exercice 5 — Carnot (1824) : rendement universel par l'absurde

Question 1. $W_1 = \eta_1 Q_c$ et $Q_f^{(1)} = Q_c - W_1 = Q_c(1 - \eta_1)$.

Question 2. Fonctionnant en sens inverse et consommant un travail W_1 , M_2 vérifie toujours $W_1 = \eta_2 Q_c^{(2)}$ (même relation qu'en moteur, mais $Q_c^{(2)}$ est maintenant *rejetée* à la source chaude), d'où $Q_c^{(2)} = W_1/\eta_2$. Le premier principe sur son cycle donne $Q_f^{(2)} = Q_c^{(2)} - W_1 = W_1 \left(\frac{1}{\eta_2} - 1 \right) = \frac{W_1(1 - \eta_2)}{\eta_2}$.

Question 3. L'ensemble reçoit W_1 de l'extérieur pour actionner M_2 , mais M_1 restitue ce même W_1 à l'extérieur : le bilan de travail net est donc nul, et le dispositif combiné n'échange que de la chaleur avec ses deux sources. Le bilan à la source chaude est

$$Q_c^{(2)} - Q_c = \frac{W_1}{\eta_2} - Q_c = \frac{\eta_1 Q_c}{\eta_2} - Q_c = Q_c \frac{\eta_1 - \eta_2}{\eta_2} > 0 :$$

la source chaude reçoit un flux net de chaleur (elle en reçoit plus de M_2 qu'elle n'en cède à M_1). Par conservation de l'énergie (travail net nul), la source froide doit céder exactement ce même flux :

$$Q_f^{(1)} - Q_f^{(2)} = Q_c(1 - \eta_1) - \frac{W_1(1 - \eta_2)}{\eta_2} = Q_c(1 - \eta_1) - \eta_1 Q_c \frac{1 - \eta_2}{\eta_2} = -Q_c \frac{\eta_1 - \eta_2}{\eta_2} < 0.$$

Sans aucun travail net échangé avec l'extérieur, ce dispositif fait donc passer spontanément une chaleur $Q_c(\eta_1 - \eta_2)/\eta_2 > 0$ de la source froide vers la source chaude.

Question 4. C'est très exactement ce que l'énoncé de Clausius interdit. Comme M_1 et M_2 sont toutes deux réversibles, on peut échanger leurs rôles et refaire le même raisonnement en sens inverse : l'hypothèse $\eta_1 > \eta_2$ (et de même $\eta_2 > \eta_1$) est donc impossible, si bien que $\eta_1 = \eta_2$. Toutes les machines *réversibles* fonctionnant entre les mêmes températures T_c et T_f ont donc nécessairement le même rendement, quels que soient le fluide de travail et les détails de construction. Ce raisonnement par l'absurde, purement logique, reste entièrement valable aujourd'hui : Carnot avait raison sur la structure de l'argument, bien qu'il croyait encore le calorique conservé (une substance matérielle qui se contenterait de « tomber » du chaud vers le froid comme l'eau d'une cascade, sans que la chaleur puisse se convertir en travail). Seule l'expression numérique $\eta_C = 1 - T_f/T_c$ lui manquait, faute d'une définition rigoureuse de la température absolue – ce que Kelvin fournira vingt ans plus tard (cf. leçon 10).

Exercice 6 — Mayer et Joule : l'équivalent mécanique de la chaleur

Question 1. $\mathcal{P} = Qgh = 1000 \times 9,81 \times 50 \approx 4,9 \times 10^5$ W ≈ 490 kW : l'équivalent, pour un vrai cours d'eau, d'une petite centrale électrique.

Question 2. Pour $m = 1 \text{ kg}$, $W = mgh = 1 \times 9,81 \times 50 = 490,5 \text{ J}$.

Question 3. La masse d'eau considérée est $1 \text{ kg} = 1000 \text{ g}$. Par définition de la calorie (indépendante de toute unité mécanique), élever cette masse de ΔT nécessite

$$Q_{\text{cal}} = 1000 \times \Delta T \times 1 \text{ cal} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 1000 \times 0,117 \approx 117 \text{ cal}.$$

Question 4. $J = W/Q_{\text{cal}} = 490,5/117 \approx 4,19 \text{ J} \cdot \text{cal}^{-1}$, en excellent accord avec la valeur moderne $4,184 \text{ J} \cdot \text{cal}^{-1}$. Le point essentiel est que ce calcul ne présuppose à *aucun moment* la valeur numérique de J : le travail W est mesuré en unités purement mécaniques (kg, m, s), et la chaleur Q_{cal} en unités purement thermiques, définies par un protocole expérimental sur l'eau (calories) sans référence au travail. C'est cette indépendance des deux mesures qui rend la détermination de J non triviale et physiquement significative – au contraire d'un calcul qui utiliserait d'emblée la capacité thermique de l'eau exprimée en $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, ce qui reviendrait à supposer déjà connu le résultat que l'on cherche à établir.

Question 5. Mayer, puis Joule par des expériences bien plus systématiques (la roue à palettes brassant de l'eau, 1845–1850), établissent ainsi que travail mécanique et chaleur sont deux formes d'échange d'une seule et même grandeur conservée : l'énergie. La constante J n'a de sens que tant que l'on mesure la chaleur et le travail dans des unités historiquement différentes ; une fois cette équivalence acceptée, on peut choisir une unité commune (le joule) pour les deux, et J disparaît purement et simplement de l'écriture moderne du premier principe, $\Delta U = W + Q$.

Exercice 7 — Clausius (1850) : réconcilier Carnot et la conservation de l'énergie

Question 1. Sur un cycle, $\Delta U = 0 = Q_c - Q_f - W$, donc $W = Q_c - Q_f$ et $\eta_C = W/Q_c = 1 - Q_f/Q_c$.

Question 2. Sur l'isotherme $A \rightarrow B$ à T_c : $Q_c = nRT_c \ln(V_B/V_A)$ (positif car $V_B > V_A$, le gaz se détend). Sur l'isotherme $C \rightarrow D$ à T_f , le gaz est comprimé ($V_D < V_C$) et *rejette* la chaleur $Q_f = nRT_f \ln(V_C/V_D) > 0$.

Question 3. Sur $B \rightarrow C$ (adiabatique, $T_c \rightarrow T_f$) : $T_c V_B^{\gamma-1} = T_f V_C^{\gamma-1}$, soit $(V_B/V_C)^{\gamma-1} = T_f/T_c$. Sur $D \rightarrow A$ (adiabatique, $T_f \rightarrow T_c$) : $T_f V_D^{\gamma-1} = T_c V_A^{\gamma-1}$, soit $(V_A/V_D)^{\gamma-1} = T_f/T_c$. Les deux membres de droite étant égaux, $V_B/V_C = V_A/V_D$, c'est-à-dire $V_B/V_A = V_C/V_D$. Cette égalité ne doit *rien* à l'entropie : elle découle uniquement de la loi de Laplace sur les deux branches adiabatiques.

Question 4. D'après la question 2, $\oint \delta q = \frac{Q_c}{T_c} - \frac{Q_f}{T_f} = nR \ln(V_B/V_A) - nR \ln(V_C/V_D) = nR \ln\left(\frac{V_B/V_A}{V_C/V_D}\right)$. Or la question 3 donne $V_B/V_A = V_C/V_D$, donc ce rapport vaut 1 et $\oint \delta q = nR \ln(1) = 0$.

Question 5. Puisque Q_c est inchangée mais $Q'_f > Q_f$, on a $Q'_f/T_f > Q_f/T_f = Q_c/T_c$ (question 4), donc

$$\frac{Q_c}{T_c} - \frac{Q'_f}{T_f} < \frac{Q_c}{T_c} - \frac{Q_f}{T_f} = 0.$$

Pour ce moteur irréversible, $\oint \delta Q/T < 0$: c'est bien compatible avec (et un cas particulier de) l'inégalité de Clausius $\oint \delta Q/T \leq 0$, l'égalité n'ayant lieu que dans le cas réversible. Le signe négatif traduit le fait qu'une partie de la chaleur prélevée à la source chaude est, à cause de l'irréversibilité, rejetée « en pure perte » à la source froide sans avoir produit de travail supplémentaire : le rendement réel est nécessairement inférieur à η_C .

Question 6. Clausius accepte la conservation de l'énergie établie par Mayer et Joule, et remarque que la quantité $\oint \delta Q_{\text{rév}}/T$, nulle pour tout cycle réversible (question 4) et strictement négative dès qu'une irréversibilité intervient (question 5), ne dépend que de l'état du système : elle définit une fonction d'état, l'entropie S , telle que $dS = \delta Q_{\text{rév}}/T$ le long d'une transformation réversible, et qui ne peut que croître dans un système isolé. Carnot avait donc parfaitement raison sur l'existence d'un rendement maximal universel ; il lui manquait seulement cette grandeur d'état permettant de quantifier, au-delà du seul cas réversible, le degré d'irréversibilité de n'importe quelle transformation.

Exercice 8 — Équilibre thermique de deux blocs

1. La paroi séparant A de B est rigide (aucun travail mécanique n'est échangé, ni entre A et B , ni avec l'extérieur) et le système global $\{A, B\}$ est isolé (parois extérieures adiabatiques et imperméables) : aucune énergie ne peut ni entrer ni sortir de $\{A, B\}$, donc $U_A + U_B$ est conservée. L'équilibre final est atteint lorsque le paramètre intensif associé à la paroi diathermane – la température – s'est égalisé entre les deux blocs : c'est l'analogie, pour deux sous-systèmes en contact, du principe zéro.

2. Chaque bloc étant solide (volume constant), $dU = mc dT$, donc la conservation de l'énergie s'écrit $m_{AC}c_A(T_{eq} - T_A) + m_{BC}c_B(T_{eq} - T_B) = 0$, soit

$$T_{eq} = \frac{m_{AC}c_A T_A + m_{BC}c_B T_B}{m_{AC}c_A + m_{BC}c_B} = \frac{500 \times 400 + 600 \times 300}{500 + 600} = \frac{380000}{1100} \approx 345,5 \text{ K.}$$

On remarque que T_{eq} est une moyenne de T_A et T_B pondérée par les capacités thermiques $m_{AC}c_A$ et $m_{BC}c_B$: le bloc de plus grande capacité thermique (ici B) « impose » davantage sa température initiale au système.

3. De la chaleur est spontanément passée du bloc chaud (A , à 400 K) vers le bloc froid (B , à 300 K) jusqu'à égalisation des températures. Le processus inverse – les deux blocs à $T_{eq} = 345,5$ K s'écartant spontanément l'un de l'autre pour retrouver 400 K et 300 K – ne violerait pourtant pas la conservation de l'énergie (le bilan $U_A + U_B$ resterait identique) : rien dans le premier principe seul ne l'interdit. C'est précisément parce que l'expérience quotidienne montre que la chaleur ne remonte jamais spontanément du froid vers le chaud (Clausius) que ce retour en arrière est en réalité impossible. La leçon 5 permettra de quantifier précisément cette irréversibilité à l'aide de l'entropie, et de retrouver ce résultat par le calcul plutôt que par la seule expérience commune.

Exercice 9 — Travail et chaleur le long de trois chemins élémentaires

Question 1. Isotherme : $T_B = T_A$, et $P_A V_A = P_B V_B$ donne $P_B = 2P_A$.

$$W_{AB} = - \int_{V_A}^{V_A/2} \frac{nRT_A}{V} dV = -nRT_A \ln \frac{V_B}{V_A} = nRT_A \ln 2 > 0.$$

U ne dépend que de T : $\Delta U = 0$, donc $Q_{AB} = -W_{AB} = -nRT_A \ln 2 < 0$ (le gaz évacue la chaleur de compression).

Question 2. $P_C V_C = 2P_A V_A = 2nRT_A$ donc $T_C = 2T_A$. À pression constante $P_B = 2P_A$:

$$W_{BC} = -2P_A \left(V_A - \frac{V_A}{2} \right) = -P_A V_A = -nRT_A, \quad \Delta U_{BC} = \frac{3}{2} nR(T_C - T_A) = \frac{3}{2} nRT_A,$$

d'où $Q_{BC} = \Delta U_{BC} - W_{BC} = \frac{5}{2} nRT_A$.

Question 3. Isochore : $W_{CA} = 0$ et $Q_{CA} = \Delta U_{CA} = \frac{3}{2}nR(T_A - 2T_A) = -\frac{3}{2}nRT_A$.

Question 4. $V_A = RT_A/P_A \approx 24,9$ L. Donc A : (1 bar, 24,9 L, 300 K), B : (2 bar, 12,5 L, 300 K), C : (2 bar, 24,9 L, 600 K).

Question 5. $W_{A \rightarrow C \rightarrow B} = 0 + \left[-2P_A \left(\frac{V_A}{2} - V_A \right) \right] = P_A V_A = nRT_A \approx 2494$ J, alors que $W_{A \rightarrow B} = nRT_A \ln 2 \approx 1729$ J. Mêmes états extrêmes, travaux différents : le travail dépend du chemin suivi, δW n'est pas une différentielle exacte.

Question 6. $W_{\text{total}} = nRT_A \ln 2 - nRT_A = nRT_A(\ln 2 - 1) \approx -765$ J < 0 : le gaz fournit du travail, le cycle est moteur. C'est cohérent : en diagramme (V, P) , le parcours est horaire (isotherme en bas, isobare en haut) et l'aire du cycle vaut le travail fourni.

Question 7. En diagramme (T, P) : $A \rightarrow B$ est un segment vertical à $T = T_A$ (de P_A à $2P_A$) ; $B \rightarrow C$ un segment horizontal à $P = 2P_A$ (de T_A à $2T_A$) ; $C \rightarrow A$ un segment de la droite passant par l'origine $P = (nR/V_A)T$ (isochore).

Exercice 10 — Chauffage à pression constante : découverte de C_P

Question 1. $T_0 = \frac{P_0 V_0}{R} = \frac{10^5 \times 25 \times 10^{-3}}{8,314} \approx 301$ K.

Question 2. La pression finale vaut P_0 (équilibre mécanique du piston). Premier principe :

$$\Delta U = Q + W = Q - P_0 \Delta V.$$

Or $\Delta U = \frac{3}{2}R \Delta T$ et $P_0 \Delta V = R \Delta T$ (isobare), donc

$$\frac{3}{2}R \Delta T = Q - R \Delta T \implies \Delta T = \frac{2Q}{5R} \approx 48 \text{ K}.$$

D'où $T_f \approx 349$ K et $V_f = V_0 T_f/T_0 \approx 29,0$ L. On en tire les valeurs exactes

$$W = -P_0 \Delta V = -\frac{2}{5}Q = -400 \text{ J}, \quad \Delta U = \frac{3}{5}Q = +600 \text{ J}.$$

Les $2/5$ de la chaleur fournie repartent en travail pour repousser l'atmosphère ; seuls les $3/5$ restants chauffent le gaz.

Question 3. À pression constante, $\delta Q = dU + P dV = C_V dT + R dT$, donc

$$C_P = C_V + R = \frac{5}{2}R \approx 20,8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

On retrouve bien $Q/\Delta T = 1000/48,1 \approx 20,8$ J/K. $C_P > C_V$: il faut plus de chaleur pour élever la température à pression constante, car une partie de l'énergie s'échappe en travail.

Exercice 11 — Détente de Joule-Gay-Lussac : irréversibilité et dépendance au chemin

Question 1. $W = 0$ (pas de paroi à pousser), $Q = 0$ (parois adiabatiques). Donc $\Delta U = 0$, et pour un gaz parfait dont l'énergie interne ne dépend que de T , cela impose $T_f = T_0$.

Question 2. Pendant la détente, le système n'est à aucun instant à l'équilibre : la pression n'y est pas définie uniformément (le gaz se rue dans le vide de façon chaotique). Seuls les états initial et final, une fois l'équilibre revenu, sont représentables dans le diagramme de Clapeyron ; aucun chemin continu ne peut les relier.

Question 3. Détente isotherme quasi-statique de V_0 à $2V_0$, à T_0 constante :

$$W' = -nRT_0 \ln 2 < 0, \quad Q' = -W' = nRT_0 \ln 2 > 0$$

(le gaz reçoit un travail négatif – il en fournit – et doit recevoir de la chaleur pour maintenir T_0 constante malgré la détente).

Question 4. Les états initial et final sont identiques dans les deux scénarios ($\Delta U = 0$ dans les deux cas, puisque U ne dépend que de l'état via T), mais $W = Q = 0$ d'un côté, tandis que $W' \neq 0$ et $Q' \neq 0$ de l'autre. Contrairement à ΔU , qui ne dépend que des états extrêmes, W et Q dépendent donc du *chemin* suivi entre ces deux états : δW et δQ ne sont pas des différentielles exactes.

Question 5. Non : $Q = 0$ signifie seulement qu'aucune chaleur n'est échangée avec l'extérieur, pas que la transformation soit exempte d'irréversibilité interne. Le signe de cette irréversibilité est déjà visible sans aucun calcul : on n'observe jamais le gaz occupant $2V_0$ se reconcentrer spontanément dans le compartiment de gauche, alors que rien dans le premier principe seul ne l'interdirait (l'énergie totale resterait inchangée). La leçon 5 permettra de quantifier précisément cette irréversibilité à l'aide de l'entropie – *qui n'est pas nulle bien que Q le soit*, un résultat en apparence paradoxal traité en détail dans l'exercice « Détente de Joule et l'astuce fondamentale ».

Exercice 12 — Deux gaz séparés par une paroi interne

Question 1. $P_1 = \frac{n_1 R T_1}{V}$ et $P_2 = \frac{4n_1 R (T_1/2)}{V} = 2P_1$.

Question 2. Le système global n'échange ni travail (parois externes rigides) ni chaleur (parois adiabatiques) : $\Delta U_1 + \Delta U_2 = 0$, soit

$$\frac{3}{2}n_1 R(T_f - T_1) + \frac{3}{2}4n_1 R(T_f - \frac{T_1}{2}) = 0 \implies 5T_f = 3T_1 \implies T_f = \frac{3}{5}T_1.$$

Les volumes n'ont pas changé, donc $P_1^f = P_1 \frac{T_f}{T_1} = \frac{3}{5}P_1$ et $P_2^f = 2P_1 \frac{T_f}{T_2} = \frac{12}{5}P_1$.

Question 3. Le gaz 2 (le plus froid) reçoit

$$Q = \Delta U_2 = 6n_1 R(\frac{3}{5}T_1 - \frac{1}{2}T_1) = \frac{3}{5}n_1 R T_1,$$

et le gaz 1 cède exactement l'opposé. La paroi étant fixe, aucun travail n'est échangé : ce transfert se fait intégralement sous forme de chaleur.

Question 4. Le bilan global est inchangé : $\Delta U_1 + \Delta U_2 = 0$, et comme U ne dépend que de T pour un gaz parfait, on retrouve *la même température finale* $T_f = \frac{3}{5}T_1$. L'équilibre mécanique impose de plus une pression commune :

$$P = \frac{(n_1 + n_2)RT_f}{2V} = \frac{5n_1 R \cdot \frac{3}{5}T_1}{2V} = \frac{3}{2}P_1,$$

avec $V_1^f = \frac{n_1 R T_f}{P} = \frac{2V}{5}$ et $V_2^f = \frac{8V}{5}$: la paroi s'est déplacée vers le gaz 1. Les variations d'énergie interne sont *identiques* à celles de la question 2 ($\Delta U_i = \frac{3}{2}n_i R \Delta T_i$, mêmes températures extrêmes), mais cette fois l'énergie s'est échangée à la fois sous forme de chaleur et de travail : seul le bilan $Q + W = \Delta U$ est contraint, pas la répartition.

Question 5. $T_f = 360$ K et $|Q| = \frac{3}{5} \times 8,314 \times 600 \approx 3,0$ kJ.

Exercice 13 — Adiabatique réversible d'un gaz parfait : lois de Laplace

Question 1. De $C_P = \gamma C_V$ et $C_P - C_V = nR$: $C_V(\gamma - 1) = nR$, d'où les deux formules.

Question 2. Adiabatique : $\delta Q = 0$, donc $dU = \delta W$, soit $C_V dT = -P dV = -\frac{nRT}{V}dV$.
Avec $C_V = nR/(\gamma - 1)$:

$$\frac{dT}{T} = -(\gamma - 1)\frac{dV}{V}.$$

En intégrant : $\ln T + (\gamma - 1)\ln V = \text{cste}$, c'est-à-dire $TV^{\gamma-1} = \text{cste}$.

Question 3. En substituant $T = PV/(nR)$: $PV^\gamma = \text{cste}$. En substituant $V = nRT/P$: $T^\gamma P^{1-\gamma} = \text{cste}$.

Question 4. $T_F = T_I 2^{-(\gamma-1)} = 300 \times 2^{-2/3} \approx 189$ K. Comme $Q = 0$:

$$W = \Delta U = \frac{3}{2}R(T_F - T_I) \approx \frac{3}{2} \times 8,314 \times (-111) \approx -1,4 \text{ kJ}.$$

$W < 0$: le gaz fournit du travail à l'extérieur. Ne pouvant le prélever sur aucune source de chaleur ($Q = 0$), il puise dans son énergie interne : d'où le refroidissement $\Delta T < 0$.

Question 5. En différenciant $PV = \text{cste}$: $(\frac{dP}{dV})_{\text{isoT}} = -\frac{P}{V}$. En différenciant $PV^\gamma = \text{cste}$: $(\frac{dP}{dV})_{\text{adiab}} = -\gamma\frac{P}{V}$. L'adiabatique est γ fois plus pentue que l'isotherme : comprimer sans évacuer la chaleur fait monter la pression plus vite, car la température augmente aussi.

Exercice 14 — Travail d'une transformation polytropique $PV^k = \text{cste}$

Question 1.

$$W = \frac{P_A V_A - P_B V_B}{1 - k}$$

Question 2. $k = 0$, $P_A = P_B = P$: $W = P(V_A - V_B) = -P\Delta V$. ✓

Question 3. Isochore : $dV = 0$ à chaque instant, donc $W = 0$. La formule polytropique ne s'applique pas ($k \rightarrow \infty$).

Question 4. Pour $k = 1$ le facteur $1/(1 - k)$ diverge (primitive logarithmique). Avec $PV = nRT = \text{cste}$:

$$W = -nRT \ln \frac{V_B}{V_A}.$$

Question 5. $k = 5/3$:

$$W = \frac{3}{2}(P_B V_B - P_A V_A) = \frac{3}{2}nR(T_B - T_A) = \Delta U.$$

Coherent avec le premier principe ($Q = 0$). ✓

Exercice 15 — Compression adiabatique : progressive ou brutale

Question 1. $n = m/M = 0,50$ mol et $V_0 = nRT_0/P_0 \approx 12,5$ L.

Question 2. Chaque grain ne déséquilibre le piston que de façon infinitésimale : le gaz passe par une succession continue d'états d'équilibre (transformation quasi-statique sans frottement, donc réversible). L'équilibre final du piston donne

$$P_1 = P_0 + \frac{M_s g}{S} = 10^5 + \frac{1000}{2 \times 10^{-2}} = 1,5 \times 10^5 \text{ Pa}, \quad x = 1,5.$$

x ne dépend que de l'équilibre des forces, pas du chemin : il serait le même en déposant la masse d'un coup.

Question 3. Loi de Laplace $T^\gamma P^{1-\gamma} = \text{cste}$:

$$T_1 = T_0 x^{(\gamma-1)/\gamma} = 300 \times 1,5^{2/5} \approx 353 \text{ K}, \quad V_1 = V_0 x^{-1/\gamma} \approx 9,8 \text{ L}.$$

Question 4. La transformation est brutale : seule la pression extérieure P_1 est définie, et $W = -P_1(V_2 - V_0)$, $Q = 0$. Premier principe :

$$\frac{3}{2}nR(T_2 - T_0) = -P_1 \left(\frac{nRT_2}{P_1} - \frac{nRT_0}{P_0} \right) = -nRT_2 + x nRT_0.$$

D'où $\frac{5}{2}T_2 = (\frac{3}{2} + x)T_0$, ce qui est bien $T_2 = T_0 \frac{1 + (\gamma - 1)x}{\gamma}$ pour $\gamma = 5/3$. Numériquement $T_2 = \frac{6}{5}T_0 = 360 \text{ K}$ et $V_2 = nRT_2/P_1 \approx 10,0 \text{ L}$.

Question 5. $T_2 = 360 \text{ K} > T_1 \approx 353 \text{ K}$: la compression brutale chauffe davantage, à taux de compression identique. Pendant la transformation brutale, le gaz est hors équilibre et la totalité du travail $-P_1\Delta V$ (calculé avec la pression finale, la plus élevée) lui est fournie : il reçoit plus de travail que dans le cas réversible. Cette différence est la signature de l'irréversibilité, que le second principe quantifiera à la leçon suivante.

Question 6. Même raisonnement depuis (T_2, P_1) avec $P_{\text{ext}} = P_0$, soit un rapport $P_0/P_1 = 2/3$:

$$T_3 = T_2 \frac{1 + (\gamma - 1) \cdot \frac{2}{3}}{\gamma} = 360 \times \frac{13}{15} = 312 \text{ K}, \quad V_3 = \frac{nRT_3}{P_0} \approx 13,0 \text{ L}.$$

On ne revient pas à l'état initial : après un aller-retour brutal, le gaz est plus chaud (312 K au lieu de 300 K) et plus dilaté. Le cycle de manipulations est identique, mais l'histoire ne s'efface pas : les transformations brutales sont irréversibles.

Exercice 16 — Cycle biisobare-biisochore : bilan énergétique complet

Branche 1 → 3 (isochore, $V = V_1$).

$$W = 0, \quad \Delta U = \frac{3}{2}(P_2 - P_1)V_1, \quad Q = \Delta U$$

Branche 3 → 2 (isobare, $P = P_2$).

$$W = -P_2(V_2 - V_1), \quad \Delta U = \frac{3}{2}P_2(V_2 - V_1), \quad Q = \frac{5}{2}P_2(V_2 - V_1)$$

Branche 2 → 4 (isochore, $V = V_2$).

$$W = 0, \quad \Delta U = -\frac{3}{2}(P_2 - P_1)V_2, \quad Q = \Delta U$$

Branche 4 → 1 (isobare, $P = P_1$).

$$W = P_1(V_2 - V_1), \quad \Delta U = -\frac{3}{2}P_1(V_2 - V_1), \quad Q = -\frac{5}{2}P_1(V_2 - V_1)$$

En sommant : $\Delta U_{\text{total}} = 0$ et $W_{\text{total}} = -(P_2 - P_1)(V_2 - V_1) < 0$, $Q_{\text{total}} = (P_2 - P_1)(V_2 - V_1) > 0$.

Application numérique ($\Delta P = 2,0 \times 10^5 \text{ Pa}$, $\Delta V = 1,0 \times 10^{-2} \text{ m}^3$) :

$$1 \rightarrow 3 : W = 0, \quad Q = 1500 \text{ J}$$

$$3 \rightarrow 2 : W = -3000 \text{ J}, \quad Q = 7500 \text{ J}$$

$$2 \rightarrow 4 : W = 0, \quad Q = -4500 \text{ J}$$

$$4 \rightarrow 1 : W = 1000 \text{ J}, \quad Q = -2500 \text{ J}$$

Total : $\Delta U = 0$, $W = -2000$ J, $Q = +2000$ J.

Le système reçoit de la chaleur sur les branches $1 \rightarrow 3$ et $3 \rightarrow 2$ (montée en pression puis détente à haute pression). Sur le reste du cycle, il restitue de la chaleur.

Exercice 17 — Cycle triangulaire

Questions 1–2. Cycle horaire (moteur). Droite $C \rightarrow B$: $P(V) = P_0(3 - V/V_0)$.

Branche $A \rightarrow C$. $W = 0$, $\Delta U = \frac{3}{2}P_0V_0$, $Q = \frac{3}{2}P_0V_0$.

Branche $C \rightarrow B$.

$$W = - \int_{V_0}^{2V_0} P_0 \left(3 - \frac{V}{V_0} \right) dV = -\frac{3}{2}P_0V_0.$$

$P_C V_C = 2P_0V_0 = P_B V_B \Rightarrow T_B = T_C \Rightarrow \Delta U = 0$, donc $Q = \frac{3}{2}P_0V_0$.

Branche $B \rightarrow A$. $W = P_0V_0$, $\Delta U = -\frac{3}{2}P_0V_0$, $Q = -\frac{5}{2}P_0V_0$.

Questions 4–5. $\Delta U_{\text{total}} = 0$, $W_{\text{total}} = -\frac{1}{2}P_0V_0 = \text{aire du triangle}$. $\Delta U_{C \rightarrow B} = 0$ car U est une fonction d'état : seuls les états extrêmes comptent, et ici $T_C = T_B$ par coïncidence géométrique.

Exercice 18 — Cycle de Lenoir

Question 1. $T_A = \frac{P_0V_0}{R} = \frac{2 \times 10^5 \times 14 \times 10^{-3}}{8,314} \approx 337$ K. Sur l'isobare, $T_B = 3T_A \approx 1010$ K. Sur l'isotherme $B \rightarrow C$: $P_C V_0 = RT_B = 3P_0V_0$, donc $P_C = 3P_0 = 6,0 \times 10^5$ Pa. Le cycle est bordé par l'isobare P_0 en bas, l'isotherme T_B en haut, et l'isochore V_0 à gauche.

Question 2. On pose $P_0V_0 = RT_A = 2800$ J.

$A \rightarrow B$ (isobare, $\Delta V = 2V_0$) :

$$W_{AB} = -P_0 \cdot 2V_0 = -5600 \text{ J}, \quad \Delta U_{AB} = \frac{5}{2}R \cdot 2T_A = 5RT_A = 14000 \text{ J}, \quad Q_{AB} = \frac{7}{2}R \cdot 2T_A = 19600 \text{ J}.$$

$B \rightarrow C$ (isotherme à $3T_A$) : $\Delta U = 0$ et

$$W_{BC} = -3RT_A \ln \frac{V_0}{3V_0} = 3RT_A \ln 3 \approx +9230 \text{ J}, \quad Q_{BC} = -W_{BC} \approx -9230 \text{ J}.$$

$C \rightarrow A$ (isochore) : $W_{CA} = 0$ et $Q_{CA} = \Delta U_{CA} = \frac{5}{2}R(T_A - 3T_A) = -5RT_A = -14000$ J.

Cycle complet : $\Delta U = 0$, $W_{\text{total}} = -5600 + 9230 \approx +3630$ J et $Q_{\text{total}} \approx -3630$ J.

Question 3. $W_{\text{total}} > 0$: le gaz reçoit du travail et rejette de la chaleur, le cycle est récepteur. C'est cohérent avec le sens de parcours : on parcourt l'isobare (branche basse) de gauche à droite et l'isotherme (branche haute) de droite à gauche, soit un parcours antihoraire. Parcours dans l'autre sens ($A \rightarrow C \rightarrow B \rightarrow A$), le même cycle fournirait 3630 J de travail par cycle : c'est le principe du moteur de Lenoir, l'un des premiers moteurs à combustion interne (1860).

Exercice 19 — Cycle frigorifique : le même cycle parcouru à l'envers

Question 1. Le cycle antihoraire est récepteur : $W_{\text{total}} = +2000$ J reçu, $Q_{\text{total}} = -2000$ J cède. C'est le principe d'un réfrigérateur.

Question 2.

$$\begin{aligned}1 \rightarrow 4 : Q &= +2500 \text{ J (absorbée, source froide)} \\4 \rightarrow 2 : Q &= +4500 \text{ J (absorbée, source froide)} \\2 \rightarrow 3 : Q &= -7500 \text{ J (cède, source chaude)} \\3 \rightarrow 1 : Q &= -1500 \text{ J (cède, source chaude)}\end{aligned}$$

Question 3. $Q_c = 7000 \text{ J}$, $|Q_h| = 9000 \text{ J}$, $W = 2000 \text{ J}$. Vérification : $7000 - 9000 + 2000 = 0$.

✓

Question 4. $\text{COP} = 7000/2000 = 3,5$. Pour chaque joule fourni au compresseur, 3,5 J sont extraits de la source froide — un COP supérieur à 1 est normal pour un réfrigérateur, contrairement au rendement d'un moteur thermique.

Exercice 20 — Résistance chauffante dans un cylindre cloisonné

Question 1. Le gaz de C_2 est comprimé lentement, sans frottement et sans échange de chaleur : il subit une compression adiabatique réversible. Loi de Laplace :

$$V_2 = V_0 \left(\frac{P_0}{P_1} \right)^{1/\gamma} = 1,0 \times \left(\frac{1}{1,5} \right)^{3/5} \approx 0,78 \text{ L}, \quad T_2 = T_0 \frac{P_1 V_2}{P_0 V_0} \approx 353 \text{ K}.$$

Question 2. Le cylindre est rigide : $V_1 = 2V_0 - V_2 \approx 1,22 \text{ L}$, et l'équation d'état donne

$$T_1 = T_0 \frac{P_1 V_1}{P_0 V_0} = 300 \times 1,5 \times 1,22 \approx 547 \text{ K}.$$

Question 3. Avec $U = \frac{3}{2}PV$:

$$\Delta U_1 = \frac{3}{2}(P_1 V_1 - P_0 V_0) \approx \frac{3}{2}(182,4 - 100) \approx 124 \text{ J}, \quad \Delta U_2 = \frac{3}{2}(P_1 V_2 - P_0 V_0) \approx \frac{3}{2}(117,6 - 100) \approx 26 \text{ J}.$$

Question 4. Le système global n'échange aucun travail (parois externes rigides) et reçoit uniquement Q :

$$Q = \Delta U_1 + \Delta U_2 = \frac{3}{2}(P_1 - P_0)(2V_0) = \frac{3}{2} \times 0,5 \times 10^5 \times 2 \times 10^{-3} = 150 \text{ J}.$$

Cohérence : C_2 est adiabatique, donc $W_2 = \Delta U_2 \approx 26 \text{ J}$ est le travail que lui fournit le piston. Le gaz de C_1 reçoit Q de la résistance et cède ce travail au piston : $\Delta U_1 = Q - W_2 \approx 150 - 26 = 124 \text{ J}$. ✓

On note l'efficacité du bilan global : nul besoin de connaître le détail des échanges internes pour trouver Q .

Exercice 21 — Entropie du gaz parfait : les formules à tout faire

Question 1. Sur un chemin réversible, $\delta Q_{\text{rev}} = dU - \delta W = nC_v dT + P dV$, donc

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = nC_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V},$$

qui s'intègre en $\Delta S = nC_v \ln(T_F/T_I) + nR \ln(V_F/V_I)$. Comme S est une fonction d'état, $\Delta S = S_F - S_I$ ne dépend que des états extrêmes : la formule vaut pour toute transformation les reliant,

même irréversible. C'est l'astuce fondamentale du cours : on calcule sur un chemin réversible virtuel.

Question 2. $V = nRT/P$ donne $\ln(V_F/V_I) = \ln(T_F/T_I) - \ln(P_F/P_I)$, d'où

$$\Delta S = n(C_v + R) \ln \frac{T_F}{T_I} - nR \ln \frac{P_F}{P_I} = nC_p \ln \frac{T_F}{T_I} - nR \ln \frac{P_F}{P_I}.$$

Question 3. $\Delta S = 0$ équivaut à $C_v \ln(T_F/T_I) = -R \ln(V_F/V_I)$, soit $T_F V_F^{\gamma-1} = T_I V_I^{\gamma-1}$ en utilisant $R/C_v = \gamma - 1$: c'est la loi de Laplace. Une adiabatique réversible vérifie $dS = \delta Q_{\text{rev}}/T = 0$: elle conserve l'entropie, d'où le nom d'isentropique.

Question 4. (a) $\Delta S = R \ln 2 \approx 5,8$ J/K. (b) $\Delta S = \frac{3}{2} R \ln 2 \approx 8,6$ J/K. (c) Les entropies s'ajoutent (fonction d'état) : $\Delta S = \frac{5}{2} R \ln 2 \approx 14,4$ J/K.

Exercice 22 — Chauffage d'une masse d'eau : un, deux, puis N thermostats

Question 1. L'eau finit à $T_2 = 373$ K. Elle reçoit $Q = mc(T_2 - T_1) = 418$ kJ.

$$\Delta S_{\text{eau}} = mc \ln \frac{373}{273} \approx +1305 \text{ J/K}, \quad \Delta S_{\text{th}} = -\frac{418\,000}{373} \approx -1121 \text{ J/K},$$

d'où $\Delta S_{\text{univ}} \approx +184$ J/K. L'eau gagne de l'entropie, le thermostat en perd, et le bilan global est strictement positif : le contact brutal entre corps à températures différentes est irréversible.

Question 2. L'entropie de l'eau est inchangée (fonction d'état, mêmes états extrêmes) : $\Delta S_{\text{eau}} \approx +1305$ J/K. Chaque thermostat fournit $mc \times 50$ K = 209 kJ :

$$\Delta S_{\text{th},323} = -\frac{209\,000}{323} \approx -647 \text{ J/K}, \quad \Delta S_{\text{th},373} = -\frac{209\,000}{373} \approx -560 \text{ J/K},$$

d'où $\Delta S_{\text{univ}} \approx 1305 - 647 - 560 \approx +98$ J/K. L'étape intermédiaire a presque divisé par deux l'entropie créée : chaque contact se fait entre températures moins éloignées.

Question 3. Avec N thermostats régulièrement espacés, la somme $-\sum_k mc \Delta T/T_k$ tend vers l'intégrale $-mc \int_{T_1}^{T_2} dT/T = -mc \ln(T_2/T_1)$: l'entropie perdue par les sources compense exactement celle gagnée par l'eau, et $\Delta S_{\text{univ}} \rightarrow 0$ (comme $1/N$). À la limite, le chauffage devient réversible — mais il exige une infinité de thermostats et un temps infini. C'est exactement la transformation réversible idéalisée du cours.

Exercice 23 — Solide contre thermostat : la fonction $x - 1 - \ln x$

Question 1. Le solide passe de T_0 à T_S : $\Delta S_{\text{sol}} = C \ln(T_S/T_0) = -C \ln x$. Il reçoit $Q = C(T_S - T_0)$, donc le thermostat reçoit $-Q$ à température fixe T_S :

$$\Delta S_{\text{th}} = -\frac{C(T_S - T_0)}{T_S} = C(x - 1).$$

Question 2. $\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sol}} + \Delta S_{\text{th}} = C(x - 1 - \ln x) = C f(x)$.

Question 3. $f'(x) = 1 - 1/x$ s'annule en $x = 1$, négatif avant, positif après : f atteint son minimum $f(1) = 0$ en $x = 1$ et est strictement positive partout ailleurs. L'entropie de l'univers augmente donc dès que $T_0 \neq T_S$, que le solide soit plus chaud ou plus froid que le thermostat : dans les deux cas, la chaleur traverse une différence finie de température, et c'est cela qui est irréversible. Elle n'est nulle que pour $T_0 = T_S$ (aucun transfert).

Question 4. $T_0 = 350$ K : $x = 7/6$, $f \approx 0,0125$, $\Delta S_{\text{univ}} \approx +6,3$ J/K. $T_0 = 250$ K : $x = 5/6$, $f \approx 0,0157$, $\Delta S_{\text{univ}} \approx +7,8$ J/K. Positif dans les deux sens, comme prévu.

Exercice 24 — Production d'entropie lors d'une détente irréversible

1. À l'équilibre : $P_f = P_{ext} = P_0/2$, donc $V_f = nRT_f/P_f$. Parois adiabatiques : $Q = 0$.

$$W = -P_{ext}(V_f - V_0) = -\frac{P_0}{2}(V_f - V_0).$$

Premier principe : $\Delta U = W$, soit $nC_v(T_f - T_0) = -\frac{P_0}{2}(V_f - V_0)$. En utilisant $V_0 = nRT_0/P_0$ et $V_f = 2nRT_f/P_0$:

$$nC_v(T_f - T_0) = -\frac{P_0}{2} \left(\frac{2nRT_f}{P_0} - \frac{nRT_0}{P_0} \right) = -nR \left(T_f - \frac{T_0}{2} \right).$$

Avec $C_v = \frac{3}{2}R$: $\frac{3}{2}(T_f - T_0) = -(T_f - T_0/2)$, soit $T_f = \frac{4}{5}T_0$.

2. Pour calculer ΔS , on choisit un chemin réversible reliant (T_0, V_0) à $(T_f, V_f = 2nRT_f/P_0)$:

$$\Delta S = nC_v \ln \frac{T_f}{T_0} + nR \ln \frac{V_f}{V_0} = n \cdot \frac{3}{2}R \ln \frac{4}{5} + nR \ln \frac{8}{5}.$$

Numériquement : $\Delta S \approx nR(-0,335 + 0,470) \approx 0,135 nR > 0$.

3. $\Delta S > 0$ confirme l'irréversibilité de la détente brusque : le système isolé thermiquement voit son entropie augmenter, conformément au second principe.

Exercice 25 — Détente de Joule et l'astuce fondamentale

Question 1. Pas de paroi à pousser ($W = 0$), parois calorifugées ($Q = 0$), donc $\Delta U = 0$ et $T_F = T_I$ pour un gaz parfait. Pourtant

$$\Delta S = nC_v \ln \frac{T_F}{T_I} + nR \ln \frac{2V_0}{V_0} = nR \ln 2 > 0.$$

Aucune contradiction : $dS = \delta Q/T$ ne vaut que pour un chemin *réversible*. Ici le système est isolé et la transformation irréversible : $\Delta S = S_c > 0$ est de l'entropie entièrement *créée*, pas échangée.

Question 2. Loi de Laplace : $T' = T_I 2^{-(\gamma-1)} = T_I 2^{-2/3} \approx 0,63 T_I$. Et

$$\Delta S = nC_v \ln \frac{T'}{T_I} + nR \ln 2 = \frac{3}{2}nR \left(-\frac{2}{3} \ln 2 \right) + nR \ln 2 = 0 :$$

l'adiabatique réversible est isentropique.

Question 3. Il faut ramener le gaz de T' à T_I à volume constant $2V_0$: un chauffage isochore réversible. Sa variation d'entropie vaut

$$\Delta S = nC_v \ln \frac{T_I}{T'} = \frac{3}{2}nR \cdot \frac{2}{3} \ln 2 = nR \ln 2.$$

Total du chemin en deux étapes : $0 + nR \ln 2 = nR \ln 2$. ✓ C'est l'astuce fondamentale : S est une fonction d'état, tout chemin réversible reliant les mêmes états donne le bon ΔS .

Question 4. Dans le chemin réversible, les thermostats qui chauffent le gaz cèdent à chaque instant δQ à la température T du gaz : $\Delta S_{ext} = -\int \delta Q/T = -nR \ln 2$, et $\Delta S_{univ} = 0$. Dans la détente de Joule, rien n'est échangé : $\Delta S_{univ} = nR \ln 2 > 0$. La variation d'entropie *du système* est la même (fonction d'état), mais la création d'entropie, elle, dépend du chemin : nulle sur le chemin réversible, maximale dans la détente libre.

Exercice 26 — Retour sur la compression brutale : bilans d'entropie

Question 1. Adiabatique ($\delta Q = 0$) et réversible : $dS = \delta Q_{\text{rev}}/T = 0$, donc $\Delta S = 0$. Vérification : la loi de Laplace donne précisément $T_1 V_1^{\gamma-1} = T_0 V_0^{\gamma-1}$, ce qui annule $nC_v \ln(T_1/T_0) + nR \ln(V_1/V_0)$. ✓

Question 2. Avec $T_2/T_0 = 1,2$ et $V_2/V_0 = 0,8$:

$$\Delta S = 6,24 \ln 1,2 + 4,16 \ln 0,8 \approx 1,14 - 0,93 \approx +0,21 \text{ J/K.}$$

Le gaz n'a rien échangé ($Q = 0$), donc le terme d'échange $\int \delta Q/T$ est nul : tout ce ΔS est de la création, $S_c \approx 0,21 \text{ J/K} > 0$, signature de la brutalité de la compression.

Question 3. Retour ($T_3/T_2 = 312/360$, $V_3/V_2 = 1,3$) :

$$\Delta S = 6,24 \ln \frac{312}{360} + 4,16 \ln 1,3 \approx -0,89 + 1,09 \approx +0,20 \text{ J/K.}$$

Aller-retour : $\Delta S_{\text{total}} \approx 0,21 + 0,20 = 0,41 \text{ J/K}$. Vérification directe entre (T_0, V_0) et $(T_3 = 1,04 T_0, V_3 = 1,04 V_0)$:

$$\Delta S = (6,24 + 4,16) \ln 1,04 \approx 10,4 \times 0,0392 \approx +0,41 \text{ J/K.} \checkmark$$

Question 4. Les manipulations extérieures forment un cycle (on pose puis on retire la même masse), mais le gaz, lui, ne revient pas : il est plus chaud, plus dilaté, et son entropie a augmenté de $0,41 \text{ J/K}$. Chaque étape brutale a créé de l'entropie, et cette création ne peut jamais être annulée : c'est la flèche du temps thermodynamique, quantifiée.

Exercice 27 — Compression monotherme : réversible ou brutale

Question 1. L'équilibre final est fixé par le thermostat ($T = T_0$) et l'équilibre mécanique ($P = P_1$) : mêmes conditions dans les deux cas, donc même état final, avec $V_4 = nRT_0/P_1 = V_0/1,5$. L'entropie étant une fonction d'état :

$$\Delta S_{\text{gaz}} = nR \ln \frac{V_4}{V_0} = -nR \ln 1,5 \approx -1,69 \text{ J/K,}$$

identique dans les deux cas.

Question 2. Quasi-statique à température constamment égale à T_0 : c'est une compression *isotherme réversible*.

$$W_{\text{rev}} = nRT_0 \ln 1,5 \approx +506 \text{ J,} \quad Q_{\text{rev}} = -W_{\text{rev}} \approx -506 \text{ J.}$$

Le thermostat reçoit $+506 \text{ J}$ à T_0 : $\Delta S_{\text{th}} = +506/300 \approx +1,69 \text{ J/K}$, et $\Delta S_{\text{univ}} = -1,69 + 1,69 = 0$: réversible, comme annoncé.

Question 3. Pendant la transformation brutale, le gaz est hors équilibre : sa température n'est même pas définie. Seuls les états initial et final sont à T_0 : la transformation est *monotherme* (même thermostat), pas isotherme.

$$W_{\text{irr}} = -P_1(V_4 - V_0) = P_1 \frac{V_0}{3} = \frac{nRT_0}{2} \approx +624 \text{ J,} \quad Q_{\text{irr}} \approx -624 \text{ J.}$$

$\Delta S_{\text{th}} = +624/300 \approx +2,08 \text{ J/K}$ et $\Delta S_{\text{univ}} \approx -1,69 + 2,08 \approx +0,39 \text{ J/K} > 0$: irréversible.

Question 4. ΔS_{gaz} étant identique dans les deux cas, la différence des bilans vient du thermostat :

$$S_c = \Delta S_{\text{univ}} = \frac{-Q_{\text{irr}} - (-Q_{\text{rev}})}{T_0} = \frac{W_{\text{irr}} - W_{\text{rev}}}{T_0} = \frac{624 - 506}{300} \approx +0,39 \text{ J/K.} \checkmark$$

L'opérateur a fourni 118 J de plus que nécessaire ; ce travail excédentaire a été intégralement dégradé en chaleur rejetée au thermostat. La création d'entropie mesure exactement le travail gaspillé par unité de température : comprimer brutalement coûte plus cher.

Exercice 28 — Machine monotherme : l'énoncé de Kelvin

Question 1. Sur un cycle, U revient à sa valeur initiale : $\Delta U = 0 = W + Q$, donc $W = -Q$. De même S est une fonction d'état : $\Delta S_{\text{système}} = 0$.

Question 2. Le thermostat cède Q à température fixe : $\Delta S_{\text{th}} = -Q/T_S$. Le bilan de l'ensemble isolé s'écrit

$$\Delta S_{\text{univ}} = 0 - \frac{Q}{T_S} = S_c \geq 0 \implies Q \leq 0 \implies W = -Q \geq 0.$$

Question 3. $W \geq 0$: sur un cycle monotherme, le système ne peut que *recevoir* du travail (et rejeter de la chaleur), jamais en fournir. C'est l'énoncé historique de Kelvin du second principe : il n'existe pas de moteur cyclique à source unique. Le cas limite $W = 0$ correspond au cycle réversible ($S_c = 0$, donc $Q = 0$) : il ne se passe rien. Pour produire du travail, il faut au moins deux sources à températures différentes — ce sera l'objet de la leçon sur les machines thermiques.

Question 4. Énergétiquement, rien n'interdit de convertir la chaleur de l'océan en travail : le premier principe est sauf. Mais le navire fonctionnerait en cycle avec l'océan pour seule source : la question 2 donne $W \geq 0$, il ne peut pas fournir de travail de propulsion. Il faudrait une seconde source plus froide vers laquelle rejeter une partie de la chaleur — c'est toute la différence entre énergie et énergie *utilisable*, que l'entropie quantifie.

Exercice 29 — Sackur-Tétrode : tout vérifier

Question 1. En remplaçant (U, V, N) par $(\lambda U, \lambda V, \lambda N)$, les rapports U/N et V/N sont inchangés et le préfacteur N sort un λ : $S(\lambda U, \lambda V, \lambda N) = \lambda S(U, V, N)$. C'est l'extensivité de l'entropie, exigée par le second principe pour des variables extensives U, V, N .

Question 2. $\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} = \frac{3Nk_B}{2U} = \frac{1}{T}$, d'où $U = \frac{3}{2}Nk_B T$.

Question 3. $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N} = \frac{Nk_B}{V} = \frac{P}{T}$, d'où $PV = Nk_B T$.

Question 4. En dérivant la forme développée $S = Nk_B \left[\frac{3}{2} \ln U + \ln V - \frac{5}{2} \ln N \right] + \frac{5}{2} Nk_B + \alpha N$ par rapport à N à U, V fixés, le seul terme demandant une attention particulière est $-\frac{5}{2} Nk_B \ln N$, dont la dérivée (règle du produit) vaut $-\frac{5}{2} k_B \ln N - \frac{5}{2} k_B$:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V} = k_B \underbrace{\left[\frac{3}{2} \ln U + \ln V - \frac{5}{2} \ln N \right] + \alpha}_{\text{dérivée des termes en } N \text{ et } \alpha N} \underbrace{-\frac{5}{2} k_B}_{\text{du produit } N \ln N} + \underbrace{\frac{5}{2} k_B}_{\text{dérivée de } \frac{5}{2} Nk_B}.$$

Les deux derniers termes s'annulent, et le premier groupe est exactement $S/N - \frac{5}{2} k_B - \alpha$ (en comparant à l'expression de S/N) augmenté de α , si bien que

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V} = \frac{S}{N} - \frac{5}{2} k_B,$$

donc $\mu = -T (\partial S / \partial N)_{U,V} = -T \frac{S}{N} + \frac{5}{2} k_B T$.

Question 5. $TS - PV + \mu N = TS - Nk_B T + (-TS + \frac{5}{2}Nk_B T) = \frac{3}{2}Nk_B T = U$. ✓

Question 6. À V, N fixés, $U \propto T$ donc $S \sim \frac{3}{2}Nk_B \ln T \rightarrow -\infty$ quand $T \rightarrow 0$, au lieu de tendre vers 0 comme l'exige le troisième principe. La formule de Sackur-Tétrode est une approximation semi-classique : aux très basses températures, la mécanique quantique prend le relais et change le comportement de S .

Exercice 30 — Trois relations fondamentales candidates : une seule est plausible

Question 1. La candidate (1) n'est pas extensive (un logarithme ne peut pas être homogène de degré 1); de plus $(\partial S/\partial U) = -k_B/U < 0$ donnerait une température négative. La candidate (2) est bien homogène de degré 1 (chacun des deux termes l'est), mais $1/T = aV/N + bN^3/(U^2V) \rightarrow \infty$ quand $U \rightarrow 0$: le zéro absolu y correspond à $U \rightarrow 0$, où $S \rightarrow -\infty$ au lieu de 0 — le troisième principe est violé. Reste la candidate (3) : homogène de degré 1 ($\lambda^3/\lambda^2 = \lambda$), et $S = 0$ quand $T = 0$ comme on va le voir.

Question 2. En représentation énergie $U = aS^3/(NV)$:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} = \frac{3aS^2}{NV}, \quad P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} = \frac{aS^3}{NV^2} = \frac{U}{V}, \quad \mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V} = -\frac{aS^3}{N^2V} = -\frac{U}{N}.$$

Sous l'échelle λ : $S^2/(NV) \rightarrow \lambda^2/\lambda^2$, $S^3/(NV^2) \rightarrow \lambda^3/\lambda^3$, $S^3/(N^2V) \rightarrow \lambda^3/\lambda^3$: les trois sont invariants, donc intensifs. ✓

Question 3. $T = 3aS^2/(NV) \geq 0$ pour tout S , et $T = 0$ uniquement en $S = 0$: le troisième principe est satisfait. $U \propto S^3$ est croissante et convexe en S (pour $S > 0$) : c'est la condition de stabilité vue en cours.

Question 4. De $T = 3aS^2/(NV)$ on tire $S = \sqrt{TNV/(3a)}$, que l'on injecte dans P :

$$P = \frac{a}{NV^2} \left(\frac{TNV}{3a}\right)^{3/2} \implies P^2 = \frac{NT^3}{27aV} \iff 27aP^2V = NT^3.$$

C'est l'analogie de $PV = Nk_B T$ pour ce système.

Question 5. Adiabatique réversible = isentropique : S et N fixés, donc $U \propto 1/V$ et

$$P = \frac{aS^3}{N} \frac{1}{V^2} \implies PV^2 = \text{cste.}$$

Exercice 31 — Deux systèmes exotiques

Question 1. $T = \left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v = \frac{u}{R}$ et $P = -\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_s = \frac{2u}{v}$. En éliminant $u = RT$: $Pv = 2RT$ — un « gaz parfait » de constante double.

Question 2. À s fixé, $u \propto v^{-2}$, donc $P = 2u/v \propto v^{-3}$ et $T = u/R \propto v^{-2}$. Diviser P par deux impose $v_f = 2^{1/3}v_0$, d'où

$$T_f = T_0 \left(\frac{v_0}{v_f}\right)^2 = 2^{-2/3}T_0 \approx 0,63T_0.$$

Question 3. $U = PV = BT^2V$ donne $T = \sqrt{U/(BV)}$, donc

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{T} = \sqrt{\frac{BV}{U}} \implies S = 2\sqrt{BUV} + f(V).$$

Puis $(\partial S/\partial V)_U = \sqrt{BU/V} + f'(V)$ doit valoir $P/T = BT = \sqrt{BU/V}$: donc $f' = 0$ et

$$S(U, V) = 2\sqrt{BUV} + \text{cste.}$$

Question 4. $1/T = \partial S/\partial U = \sqrt{BV/U}$ redonne $U = BVT^2$; et $P/T = \partial S/\partial V = \sqrt{BU/V}$ redonne $P = T\sqrt{BU/V} = BT^2$ en utilisant la première. On a bien $U = BVT^2 = (BT^2)V = PV$.
 ✓ Au passage, S est homogène de degré 1 en (U, V) et concave, comme il se doit.

Exercice 32 — Le gaz de photons dans l'Univers

Question 1. f est homogène de degré 1 si $f(\lambda x, \lambda y) = \lambda f(x, y)$ pour tout λ . Ici $S(\lambda U, \lambda V) = \frac{4}{3}a \lambda^{1/4} V^{1/4} \lambda^{3/4} U^{3/4} = \lambda S(U, V)$: l'entropie est bien extensive.

Question 2. $S \propto U^{3/4}$: fonction croissante ($T > 0$) et concave ($\partial^2 S/\partial U^2 < 0$) : l'équilibre du gaz de photons est stable, conformément au second principe.

Question 3.

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = a \left(\frac{V}{U}\right)^{1/4} \implies U = a^4 V T^4; \quad \frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{a}{3} \left(\frac{U}{V}\right)^{3/4} \implies P = \frac{U}{3V},$$

(en utilisant $(U/V)^{3/4} = a^3 T^3$). Enfin S ne dépend pas de N : $\mu = -T \partial S/\partial N = 0$. Le potentiel chimique des photons est nul — il ne coûte rien d'en créer, et leur nombre s'ajuste librement à l'équilibre.

Question 4. $dU = T dS - P dV$ (le terme μdN est absent). Détente adiabatique réversible : $dS = 0$, donc

$$dU = -P dV = -\frac{U}{3V} dV \implies \frac{dU}{U} = -\frac{1}{3} \frac{dV}{V} \implies UV^{1/3} = \text{cste.}$$

Question 5. En substituant $U = a^4 V T^4$: $a^4 V T^4 V^{1/3} = \text{cste}$, soit $T^4 V^{4/3} = \text{cste}$, c'est-à-dire $TV^{1/3} = \text{cste}$, ou encore $VT^3 = \text{cste}$.

Question 6. $dS = 0$ signifie $S = \text{cste}$. Or $S = \frac{4}{3}aV^{1/4}(a^4VT^4)^{3/4} = \frac{4}{3}a^4VT^3$: la constance de S équivaut directement à $VT^3 = \text{cste}$. ✓

Question 7. $V_f/V_i = (T_i/T_f)^3 = (3000/3)^3 = 10^9$: le volume a été multiplié par un milliard (soit un facteur 1000 sur les distances). Le rayonnement émis à 3000 K, refroidi par l'expansion, est exactement le fond diffus cosmologique mesuré aujourd'hui à 2,7 K.

Exercice 33 — Gaz parfait bidimensionnel

Question 1. $1/T = k_B/U_m = Nk_B/U$ donne $U = Nk_B T$. Puis $P/T = Nk_B/A$ donne $PA = Nk_B T$. Intégration : $S = Nk_B \ln(U/A) + \text{cste}$ en variables extensives, soit $S = Nk_B \ln[(U/N)(A/N)] + \alpha N$.

Question 2. $S(\lambda U, \lambda A, \lambda N) = \lambda S(U, A, N)$: extensivité OK. En dérivant $S = Nk_B \ln[(U/N)(A/N)] + \alpha N$ par rapport à N (même calcul qu'à l'exercice de Sackur-Tétrode, avec ici un terme $-2Nk_B \ln N$ au lieu de $-\frac{5}{2}Nk_B \ln N$) :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,A} = k_B \ln \left[\left(\frac{U}{N}\right) \left(\frac{A}{N}\right) \right] - 2k_B + \alpha = \frac{S}{N} - 2k_B,$$

donc $\mu = -T (\partial S / \partial N)_{U,A} = -T \frac{S}{N} + 2k_B T$ — un terme proportionnel à T , et non une simple constante.

Question 3. Adiabatique : $dU = -P dA = -(Nk_B T/A) dA$. Avec $dU = Nk_B dT$: $dT/T + dA/A = 0$, donc $TA = \text{cste}$, soit $TA^{\gamma-1} = \text{cste}$ avec $\gamma = C_P/C_V = 2k_B/k_B = 2$.

Question 4. En 3D, $\gamma = 5/3 < 2$: l'exposant adiabatique $\gamma - 1$ vaut 1 en 2D contre seulement $2/3$ en 3D. Comme $T \propto (\text{surface ou volume})^{-(\gamma-1)}$ le long d'une adiabatique, une même compression relative échauffe donc *davantage* le gaz 2D que le gaz 3D : la température y est plus sensible aux variations de surface, car il y a moins de degrés de liberté pour absorber l'énergie mécanique reçue. Les électrons 2D ont par ailleurs une densité d'états constante en énergie (contrairement à la densité en \sqrt{E} du cas 3D), d'où des lois thermodynamiques qualitativement différentes du gaz 3D — phénomène clé en matière condensée, accessible ici via le seul formalisme général de la relation fondamentale.

Exercice 34 — Transition du second ordre : potentiel de Landau

Question 1. $\partial g / \partial \psi = 2\psi[a(T - T_c) + 2b\psi^2]$. Pour $T > T_c$, le seul minimum est $\psi = 0$. Pour $T < T_c$, $\psi = 0$ est instable et le minimum est $\psi^2 = a(T_c - T)/(2b) > 0$: brisure spontanée de symétrie.

Question 2. Pour $T > T_c$, $g = g_0(T)$. Pour $T < T_c$, substituer ψ^2 et développer : le terme $-a^2(T_c - T)^2/(4b)$ s'ajoute à g_0 , modifiant $\partial^2 g / \partial T^2$ à T_c : c peut sauter (second ordre) sans chaleur latente (continuité de S).

Question 3. ψ mesure la fraction superfluide ou l'amplitude du condensat de Cooper. Au-dessus de T_c , le comportement est normal ($\psi = 0$) ; en dessous, une phase cohérente macroscopique apparaît — modèle phénoménologique L2-compatible sans entrer dans la théorie BCS.

Exercice 35 — Ferromagnétisme : susceptibilité de Curie-Weiss

Question 1. Quand $T \rightarrow T_c^+$, le dénominateur $T - T_c \rightarrow 0^+$: $\chi \rightarrow +\infty$. Un infinitésimal H produit une aimantation macroscopique : transition paramagnétique \rightarrow ferromagnétique.

Question 2. $u = -\frac{\mu_0 H^2}{2} \frac{C}{T - T_c}$, donc

$$s_M = -\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_H = -\frac{\mu_0 H^2 C}{2(T - T_c)^2} < 0$$

au-dessus de T_c (contribution magnétique à l'entropie décroît quand T approche T_c).

Question 3. Curie-Weiss ne décrit que $T > T_c$; en dessous, $M(H)$ n'est plus linéaire. Landau avec $\psi = M$ donne une description unifiée au voisinage de T_c (exposants critiques, second ordre).

Exercice 36 — Les indices ne sont pas optionnels

Question 1. À P et N fixés, $V = Nk_B T/P$ donc $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N} = \frac{Nk_B}{P} > 0$.

Question 2. À S et N fixés, le premier principe donne $dU = -P dV$, et par ailleurs $dU = \frac{3}{2} Nk_B dT$. Donc

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{S,N} = -\frac{3Nk_B}{2P} < 0.$$

Question 3. La même question — « comment V varie-t-il avec T ? » — a deux réponses de signes opposés. À pression constante, chauffer dilate le gaz. À entropie constante (adiabatique réversible), le seul moyen d'augmenter T est de *compresser* le gaz : V diminue quand T monte. Sans l'indice précisant la variable fixée, l'expression $\partial V/\partial T$ n'a tout simplement pas de sens.

Question 4. En différenciant la loi de Laplace $TV^{\gamma-1} = \text{cste}$:

$$V^{\gamma-1} dT + (\gamma - 1)TV^{\gamma-2} dV = 0 \implies \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{S,N} = -\frac{V}{(\gamma - 1)T} = -\frac{Nk_B}{(\gamma - 1)P},$$

qui redonne bien $-\frac{3}{2}Nk_B/P$ pour $\gamma = 5/3$. ✓ Le rapport des deux dérivées vaut donc

$$\frac{(\partial V/\partial T)_{P,N}}{(\partial V/\partial T)_{S,N}} = \frac{Nk_B/P}{-Nk_B/[(\gamma - 1)P]} = -(\gamma - 1) = -\frac{2}{3} \quad (\gamma = 5/3).$$

Exercice 37 — Relations de réciprocité et relation circulaire

Questions 1–2.

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz, \quad dy = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x dz.$$

En substituant et en regroupant, l'identité doit valoir pour tout couple (dx, dz) indépendant. Le coefficient de dx donne $1 = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z$: c'est la réciprocité. Le coefficient de dz donne

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y = 0,$$

qui devient, en divisant par $\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y$ et en utilisant la réciprocité, la relation circulaire annoncée.

Question 3. Pour $PV = nRT$:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{nRT}{V^2}, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{nR}{P}, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = \frac{V}{nR}.$$

Produit : $-\frac{nRT}{V^2} \cdot \frac{nR}{P} \cdot \frac{V}{nR} = -\frac{nRT}{PV} = -1$. ✓

Question 4. On serait tenté de « simplifier les ∂ » comme des fractions, ce qui donnerait $+1$. Mais chaque dérivée est prise à une variable fixée *différente* : ce ne sont pas les mêmes objets, et le produit vaut -1 . C'est l'illustration la plus frappante du fait que les indices changent la valeur des dérivées partielles.

Exercice 38 — Construire l'enthalpie et l'enthalpie libre

Question 1. $dH = dU + P dV + V dP = T dS + V dP + \mu dN$: les variables naturelles sont bien (S, P, N) , et par identification

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{P,N}, \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{S,N}, \quad \mu = \left(\frac{\partial H}{\partial N}\right)_{S,P}.$$

Question 2. Schwarz sur les deux premières : $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{S,N} = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{P,N}$.

Question 3. Il faut de plus échanger S contre T : $G = H - TS = U + PV - TS$, d'où

$$dG = -S dT + V dP + \mu dN.$$

À T et P constants (conditions usuelles d'une paillasse de chimie), $dG = \mu dN$: la variation de G ne contient que la chimie, c'est-à-dire les variations des nombres de particules pondérées par les potentiels chimiques.

Question 4. $H = U + PV = \frac{3}{2}Nk_B T + Nk_B T = \frac{5}{2}Nk_B T$: comme U , l'enthalpie du gaz parfait ne dépend que de T (et de N). Donc $(\partial H/\partial T)_{P,N} = \frac{5}{2}Nk_B = C_P$. Et pour une transformation isobare d'un système fermé, $dH = T dS + V dP = \delta Q$: la variation d'enthalpie est la chaleur reçue — on retrouve l'expérience de la résistance sous piston de la leçon 4, où $Q = \frac{5}{2}R \Delta T$ par mole.

Exercice 39 — Relation de Maxwell à partir de l'énergie libre de Helmholtz

1. Par identification : $(\partial F/\partial T)_V = -S$ et $(\partial F/\partial V)_T = -P$.

2. Schwarz appliqué à F :

$$\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} \implies \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V.$$

3. Pour un gaz parfait : $(\partial P/\partial T)_V = nR/V$. Et $S = nC_v \ln T + nR \ln V + \text{cste}$, donc $(\partial S/\partial V)_T = nR/V$. Les deux membres sont bien égaux. ✓

4. $(\partial P/\partial T)_V$ mesure comment la pression augmente avec la température à volume constant — c'est directement lié au coefficient d'expansion thermique et à la compressibilité du fluide.

Exercice 40 — Le piège du potentiel chimique du gaz parfait

Question 1. L'extensivité (théorème d'Euler) donne $U = TS - PV + \mu N$, donc $G = U - TS + PV = \mu N$ directement : $\mu = G/N = g$, l'enthalpie libre par particule.

Question 2. Pour le gaz parfait monoatomique, $U = \frac{3}{2}Nk_B T$ et $PV = Nk_B T$:

$$\mu = \frac{U - TS + PV}{N} = \frac{5}{2}k_B T - T \frac{S}{N},$$

exactement le résultat obtenu en dérivant Sackur-Tétrode. ✓

Question 3. En écrivant $\partial(\frac{3}{2}Nk_B T)/\partial N = \frac{3}{2}k_B T$, l'étudiant suppose T indépendante de N . Mais dans les variables naturelles (S, V, N) de U , la température est une fonction $T(S, V, N)$: ajouter des particules à entropie et volume fixés change la température. Le calcul correct s'écrit

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V} = \frac{3}{2}k_B T + \frac{3}{2}Nk_B \left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_{S,V},$$

et le second terme n'est pas nul.

Question 4. Il faudrait $S/N = k_B$, ce qui n'est jamais le cas pour un gaz usuel : l'entropie par particule vaut typiquement plusieurs dizaines de k_B (via Sackur-Tétrode). Du coup $\mu = \frac{5}{2}k_B T - TS/N < 0$: le potentiel chimique du gaz parfait est négatif — ajouter une particule à U et V fixés *augmente* l'entropie, donc l'équilibre accepte volontiers de nouvelles particules.

Exercice 41 — Toute la thermodynamique à partir de F

Question 1. $dF = dU - T dS - S dT$, et pour une transformation réversible d'un système fermé $dU = T dS - P dV$, donc $dF = -S dT - P dV$.

Question 2.

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{TV^2}.$$

C'est une variante de van der Waals où le terme attractif décroît avec la température.

Question 3.

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = R \ln \left(\frac{V-b}{b} \right) + \varphi'(T) - \frac{a}{VT^2},$$

puis $U = F + TS = T\varphi'(T) - \varphi(T) - \frac{2a}{VT}$ (les logarithmes se compensent).

Question 4. $C_V = (\partial U / \partial T)_V = T\varphi''(T) + \frac{2a}{VT^2}$. Quand $V \rightarrow \infty$, $C_V \rightarrow T\varphi''(T) = C$, donc $\varphi''(T) = C/T$, soit $\varphi'(T) = C \ln T + K_1$ et, avec l'intégrale donnée,

$$\varphi(T) = CT \ln T + (K_1 - C)T + K_2,$$

que l'on peut réécrire $\varphi(T) = CT \ln T + K_1' T + K_2$ en renommant la constante.

Question 5. $\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{R}{V-b} + \frac{a}{V^2 T^2}$ et $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V-b} + \frac{a}{TV^2} \cdot \frac{1}{T} = \frac{R}{V-b} + \frac{a}{V^2 T^2}$.
Égalité. ✓

Question 6. Pour $a \rightarrow 0$: $P = RT/(V-b)$, $U = T\varphi' - \varphi$ ne dépend plus que de T : on retrouve un gaz parfait à covolume près. Le paramètre b (covolume) traduit le volume propre des molécules, tandis que a traduit leur attraction mutuelle — c'est lui qui fait dépendre U du volume, signature d'un gaz réel.

Exercice 42 — Relation de Mayer : $C_p - C_v = nR$

1. $H = U + PV = U + nRT$ (gaz parfait). Comme U ne dépend que de T , H ne dépend aussi que de T .

2. $C_p = (\partial H / \partial T)_P = dH/dT = dU/dT + nR = C_v + nR$. Donc $C_p - C_v = nR$.

3. $C_p - C_v = 1 \times 8,314 \approx 8,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$.

4. $C_p = C_v + nR > C_v$ car $nR > 0$. Donc $\gamma = C_p/C_v > 1$.

Exercice 43 — Les six coefficients du gaz parfait

Question 1. Sur une isotherme du gaz parfait, $dU = 0$, donc $\delta Q = P dV$; par identification avec $\delta Q = C_V dT + \ell dV = \ell dV$, on lit $\ell = P$. De même H ne dépend que de T : $dH = \delta Q + V dP = 0$ sur l'isotherme, donc $\delta Q = -V dP = h dP$, d'où $h = -V$.

Question 2. De $V = nRT/P$: $\alpha = \frac{1}{V} \cdot \frac{nR}{P} = \frac{1}{T}$ et $\chi_T = -\frac{1}{V} \left(-\frac{nRT}{P^2} \right) = \frac{1}{P}$. De $P = nRT/V$: $\beta = \frac{1}{P} \cdot \frac{nR}{V} = \frac{1}{T}$.

Question 3. $\beta TP = \frac{1}{T} TP = P = \ell$ ✓ ; $-\alpha VT = -\frac{1}{T} VT = -V = h$ ✓ ; $P\beta\chi_T = P \cdot \frac{1}{T} \cdot \frac{1}{P} = \frac{1}{T} = \alpha$ ✓.

Question 4. Sur une isotherme, les deux écritures de δQ donnent $\ell dV = h dP$, et comme $dP = (\partial P/\partial V)_T dV$ à T fixé :

$$\ell = h \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T.$$

Gaz parfait : $h(\partial P/\partial V)_T = (-V) \left(-\frac{nRT}{V^2} \right) = \frac{nRT}{V} = P = \ell$. ✓

Question 5. $\delta Q = h dP = -V dP$: pour recevoir de la chaleur ($\delta Q > 0$) à température constante, il faut $dP < 0$. Rien d'étrange : à T fixée, PV est constant, le gaz se dilate en absorbant la chaleur ($\delta Q = P dV > 0$) et sa pression chute d'autant.

Exercice 44 — Entropie du CO_2 : quand C_V dépend de T

Question 1.

$$S(T, V) = n \int \frac{A + BT}{T} dT + nR \ln V + \text{cste} = n [A \ln T + BT] + nR \ln V + \text{cste}.$$

Question 2. Isochore, $n = 5$ mol :

$$\Delta S = 5 \left[23,83 \ln \frac{400}{289} + 22,15 \times 10^{-3} (400 - 289) \right] = 5 [7,75 + 2,46] \approx 51 \text{ J/K}.$$

Le terme linéaire en T n'est pas négligeable : il pèse près d'un quart du total.

Question 3. Oui : la relation de Mayer du gaz parfait ne dépend que de l'équation d'état $PV = nRT$, pas de la forme de c_V . Donc $c_P(T) = c_V(T) + R = (A + R) + BT$: les deux capacités dépendent de T , mais leur différence reste constante.

Exercice 45 — Relations de Clapeyron : la loi de Joule démontrée

Question 1. Immédiat en substituant les relations de Maxwell dans les définitions : $\ell = T(\partial S/\partial V)_T = T(\partial P/\partial T)_V$, et $h = T(\partial S/\partial P)_T = -T(\partial V/\partial T)_P$.

Question 2. De $dU = T dS - P dV$, à T fixé :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - P = \ell - P = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P.$$

Question 3. Si $P = T f(V)$, alors $T(\partial P/\partial T)_V = T f(V) = P$, et $(\partial U/\partial V)_T = 0$: U ne dépend que de T . Le gaz parfait ($P = nRT/V$) est exactement de cette forme : $T \cdot nR/V - P = 0$. ✓ La loi de Joule n'est donc pas une hypothèse supplémentaire : elle découle de l'équation d'état et des deux principes.

Question 4. Un refroidissement dans la détente de Joule signifie $(\partial U/\partial V)_T > 0$ (U augmente avec V à T fixé, donc à U constant, T baisse quand V croît) : donc $T(\partial P/\partial T)_V > P$ pour un gaz réel. La pression y croît plus vite que linéairement en température — signature des interactions attractives entre molécules, comme le montre l'exercice suivant sur van der Waals.

Exercice 46 — Gaz de van der Waals : énergie interne et détente de Joule

Question 1. $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V-nb}$, donc $\ell = \frac{nRT}{V-nb} = P + \frac{an^2}{V^2}$ et

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \ell - P = \frac{an^2}{V^2} > 0.$$

Question 2. En intégrant à T fixé : $U = -\frac{an^2}{V} + f(T)$, et $C_V = f'(T)$ constant donne $f = C_V T + \text{cste}$:

$$U(T, V) = C_V T - \frac{an^2}{V} + \text{cste}.$$

Le terme $-an^2/V$ est une énergie potentielle d'attraction entre molécules : rapprocher les molécules (diminuer V) abaisse cette énergie, et il faut fournir du travail contre l'attraction pour dilater le gaz.

Question 3. Détente de Joule : $W = Q = 0$ donc $\Delta U = 0$:

$$C_V \Delta T - an^2 \left(\frac{1}{2V_0} - \frac{1}{V_0} \right) = 0 \implies \Delta T = -\frac{an^2}{2V_0 C_V} < 0.$$

L'énergie d'agitation thermique se convertit en énergie potentielle d'attraction : le gaz se refroidit — contrairement au gaz parfait dont la température ne bouge pas.

Question 4. $\Delta T = -\frac{0,137}{2 \times 1,0 \times 10^{-3} \times 20,8} \approx -3,3$ K. C'est faible, et dans l'expérience historique la capacité thermique du calorimètre à eau (des kilojoules par kelvin, contre ~ 21 J/K pour le gaz) diluait cet effet d'un facteur cent : Joule ne pouvait pas le voir. Les mesures modernes, directes sur le gaz, le confirment.

Exercice 47 — Dilatation thermique des océans

Question 1. $\mathcal{P} = \frac{5 \times 10^{21}}{3,15 \times 10^7} \approx 1,6 \times 10^{14}$ W, soit l'équivalent d'environ 160 000 centrales nucléaires fonctionnant en continu.

Question 2. Surface océanique : $S \approx 0,75 \times 4\pi R_T^2 \approx 3,9 \times 10^{14}$ m², d'où une masse $m = \rho SH \approx 1,5 \times 10^{21}$ kg. Alors

$$\Delta T = \frac{E}{mc} \approx \frac{5 \times 10^{21}}{1,5 \times 10^{21} \times 4180} \approx 8 \times 10^{-4} \text{ K/an},$$

soit environ un millième de degré par an (0,1 °C par siècle en ordre de grandeur).

Question 3. $\Delta V = \alpha V \Delta T$ avec $V = AH$ et A fixée : $\Delta h = \alpha H \Delta T \approx 2,5 \times 10^{-4} \times 4000 \times 8 \times 10^{-4} \approx 0,8$ mm/an, soit de l'ordre de 8 cm par siècle par pure dilatation thermique.

Question 4. La dilatation thermique n'est qu'une contribution (\sim un tiers) : il faut ajouter la fonte des glaces continentales (Groenland, Antarctique, glaciers), et tenir compte du fait que α croît avec la température (le chauffage se concentre dans les couches superficielles plus chaudes, qui se dilatent davantage que la moyenne).

Exercice 48 — Relation de Mayer générale et stabilité : $\gamma > 1$

Question 1. $C_P - C_V = T(\beta P)(\alpha V) = TV\alpha(\beta P)$, et $\beta P = \alpha/\chi_T$:

$$\boxed{C_P - C_V = \frac{TV\alpha^2}{\chi_T}}.$$

Question 2. Le membre de droite est un carré divisé par $\chi_T \geq 0$: donc $C_P \geq C_V \geq 0$, d'où $\gamma = C_P/C_V \geq 1$ pour tout système stable — quel que soit le fluide, parfait ou non. L'égalité $\gamma = 1$ exige $\alpha = 0$: un corps qui ne se dilate pas du tout avec la température.

Question 3. Gaz parfait : $\alpha = 1/T$, $\chi_T = 1/P$, donc $\frac{TV\alpha^2}{\chi_T} = \frac{TV P}{T^2} = \frac{PV}{T} = nR$. ✓

Question 4. À 4 °C, $\alpha = 0$ donne exactement $C_P = C_V$ et $\gamma = 1$ pour l'eau. Plus généralement, pour les liquides et solides, α est très petit : $C_P - C_V = TV\alpha^2/\chi_T$ est du second ordre en α , ce qui justifie l'approximation courante $C_P \approx C_V = C$ pour les phases condensées.

Exercice 49 — Équation d'état d'un liquide ou solide

Question 1. Intégration directe : $\ln(V/V_0) = \alpha(T - T_0) - \chi_T(P - P_0)$. DL : $V \approx V_0[1 + \alpha(T - T_0) - \chi_T(P - P_0)]$.

Question 2. $T dS = mc dT - \alpha V_0 dP$ à l'ordre linéaire, d'où $S = mc \ln(T/T_0) - \alpha V_0(P - P_0) + \text{cste}$.

Question 3. Si $\alpha = \chi_T = 0$, alors $V = V_0$ et $S = mc \ln(T/T_0)$ seule : $S = S(U)$, donc $P = T(\partial S/\partial V)_U = 0$ — pression nulle, absurde. Il faut garder α, χ_T petits mais non nuls.

Question 4. $\Delta V/V_0 \approx -\chi_T \Delta P = -4,5 \times 10^{-10} \times 999 \times 10^5 \approx -0,045$: environ $-4,5\%$ de volume, non négligeable à 1000 bar.

Exercice 50 — Détente de Joule-Thomson

Question 1. $\Delta T = T(P_f) - T(P_i) = \int_{P_i}^{P_f} (\partial T/\partial P)_H dP$ par définition de μ_{JT} .

Question 2. Écrire $dH = T dS + V dP$, et utiliser $dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP = \frac{C_P}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP$ (relation de Maxwell). On obtient

$$dH = C_P dT + \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \right] dP.$$

À H constant, $dH = 0$ donne directement

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = \frac{T(\partial V/\partial T)_P - V}{C_P} = \frac{V(\alpha T - 1)}{C_P}.$$

Attention à ne pas confondre ce résultat avec le coefficient calorimétrique $h = -TV\alpha$ de l'exercice sur les relations de Clapeyron : h intervient dans $\delta Q = C_P dT + h dP$, alors que μ_{JT} fait intervenir H , et $dH \neq \delta Q$ dès que $dP \neq 0$ (on a $dH = \delta Q + V dP = C_P dT + (h + V)dP$).

Question 3. GP : $\alpha = 1/T$, donc $\alpha T - 1 = 0$: $\mu_{JT} = 0$ et $\Delta T = 0$ (première loi de Joule).

Question 4. Pour VdW, $\alpha T > 1$ sous $T_i = 2a/(Rb) \approx 2 \times 0,14/(8,314 \times 3,9 \times 10^{-5}) \approx 860$ K. En dessous, la détente refroidit ($\mu_{JT} > 0$) : principe de liquéfaction des gaz (Linde, Claude).

Exercice 51 — Équation de Clausius-Clapeyron et point d'ébullition en altitude

1. Séparation des variables : $\frac{dP}{P} = \frac{L}{r} \frac{dT}{T^2}$.

En intégrant entre T_0 (où $P = P_0$) et T :

$$\ln \frac{P}{P_0} = -\frac{L}{r} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \implies P = P_0 \exp \left[-\frac{L}{r} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right].$$

2. On cherche T tel que $P = 0,54 P_0$:

$$\ln(0,54) = -\frac{L}{r} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \implies \frac{1}{T} = \frac{1}{T_0} - \frac{r \ln(0,54)}{L}.$$

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{373} + \frac{461 \times 0,616}{2,26 \times 10^6} \approx 2,681 \times 10^{-3} + 1,256 \times 10^{-4} \approx 2,806 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}.$$

$$T \approx 356 \text{ K} \approx 83 \text{ C}.$$

L'eau bout donc à environ 83 C au sommet du Mont-Blanc — ce qui rend la cuisson des aliments notablement plus longue.

Exercice 52 — Point triple de l'eau

Question 1. $\Delta v_{sg} \approx 205 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$, $\Delta v_{lg} \approx 205 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ (car $v_l \approx v_s \ll v_g$). Pentas : $L_{sub}/(T_{tr} \Delta v_{sg}) \approx 2,83 \times 10^6 / (273 \times 205) \approx 50 \text{ Pa} \cdot \text{K}^{-1}$ et $L_{vap}/(T_{tr} \Delta v_{lg}) \approx 40 \text{ Pa} \cdot \text{K}^{-1}$ — même ordre de grandeur ; l'écart vient de $v_l \neq v_s$ (pente fusion non nulle).

Question 2. $L_{fus} = 0,57 \times 10^6 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$. Pente fusion : $L_{fus}/(T_{tr}(v_l - v_s)) \approx 0,57 \times 10^6 / (273 \times (-9 \times 10^{-5})) \approx -2,3 \times 10^7 \text{ Pa} \cdot \text{K}^{-1}$ (pente négative : glace moins dense que l'eau).

Question 3. T_{tr} est une propriété universelle de l'eau pure ; la définition moderne du kelvin s'appuie sur un ensemble de points fixes, dont le point triple de l'eau (273,16 K exactement).

Question 4. Non : à T_{tr} fixe, trois phases coexistent seulement à la pression unique P_{tr} (variété d'équilibre de dimension 0 en (P, T) pour un corps pur).

Exercice 53 — Gaz de van der Waals : palier de Maxwell

Question 1. $T_c = 8 \times 0,364 / (27 \times 8,314 \times 4,27 \times 10^{-5}) \approx 304 \text{ K}$. Donc $280 \text{ K} < T_c$: isotherme sous-critique avec loop instable.

Question 2. Maxwell : $\int_{v_l}^{v_g} P(v) dv = P_{sat}(v_g - v_l)$ — l'aire sous la courbe métastable égale celle du rectangle sous le palier.

Question 3. $x_v = (3 \times 10^{-4} - 4,5 \times 10^{-5}) / (1,2 \times 10^{-3} - 4,5 \times 10^{-5}) \approx 0,22$: environ 22 % en vapeur, 78 % liquide.

Question 4. À gauche du palier : liquide ; à droite : gaz ; sur le palier : mélange diphasique à $P_{sat}(T)$ constant — construction graphique de la transition de phase dans le modèle VdW.

Exercice 54 — Au voisinage du point critique

Question 1. Stabilité isotherme : $(\partial P/\partial V)_T < 0$ équivaut à $\chi_T > 0$. Si $\chi_T < 0$, une fluctuation de volume s'amplifie : phase instable.

Question 2. $\chi_T \sim 10^{-5}/1 = 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{J}^{-1}$ — énorme comparé au liquide ordinaire ($\sim 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$ en volume molaire). Les fluctuations de densité éclairent le milieu (opalescence).

Question 3. À (T_c, P_c) , les phases liquide et gaz coïncident : plus de frontière nette. Au-delà, fluide supercritique — une seule phase indifférenciée, comme dans le cours (diagramme P, T).

Exercice 55 — Surfusion et surchauffe : métastabilité

Question 1. Localement stable : petites fluctuations reviennent (minimum local de potentiel). Globalement stable : minimum le plus bas compatible avec les contraintes — pour U fixé isolé, maximum de S (enveloppe concave).

Question 2. En surfusion, le liquide est métastable : une gerçure ou vibration fournit des germes de glace ; le système bascule vers l'état global stable (glace + liquide sur le palier), libérant la chaleur latente brutalement.

Question 3. Surchauffe : le liquide dépasse T_{sat} sans nucléation de vapeur. Une perturbation (cuillère, ouverture du four) déclenche l'ébullition explosive — projections brûlantes (accidents domestiques).

Question 4. Les portions métastables VdW correspondent à des points sous l'enveloppe concave de S ; le palier / segment BF remplace l'instabilité globale. Surfusion/surchauffe = rester sur une branche métastable avant bascule.

Exercice 56 — Phases extrêmes : glace et diamant sous pression

Question 1. Traversée de la frontière graphite/diamant vers $\sim 5 \text{ GPa}$: transition de phase solide-solide (réarrangement cristallin), libération de chaleur latente de transition.

Question 2. $2 \text{ GPa} \approx 200 \text{ km}$ de profondeur océanique (ordre de grandeur) : au cœur de géantes glace/eau, phases *VI-VII* plutôt que glace I_h — contexte astro/géo.

Question 3. Graphite \rightarrow diamant : $v_{dia} < v_{graph}$, donc $\Delta v < 0$. Or la frontière graphite/diamant observée expérimentalement a une pente $dP/dT > 0$ (c'est pourquoi la synthèse industrielle du diamant demande à la fois une pression et une température élevées). D'après Clausius-Clapeyron, $dP/dT = L/(T\Delta v)$: avec $\Delta v < 0$ et $dP/dT > 0$, il faut nécessairement $L < 0$ pour cette transition, c'est-à-dire que le passage graphite \rightarrow diamant libère de la chaleur (le diamant, cristal plus rigide et plus ordonné, a une entropie molaire plus faible que le graphite : $\Delta s < 0$, cohérent avec $\Delta v < 0$ pour donner $dP/dT = \Delta s/\Delta v > 0$).

Question 4. VdW décrit un fluide avec instabilité liquide-gaz ; les transitions cristallines (diamant, glaces polymorphes) impliquent l'ordre à longue portée et des interactions spécifiques — hors champ du VdW, mais lisibles sur un diagramme (P, T) expérimental.

Exercice 57 — Cycle de Stirling et régénérateur

1.

$$Q_{AB} = nRT_c \ln \frac{V_2}{V_1} > 0, \quad W_{AB} = -nRT_c \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

$$Q_{BC} = nC_v(T_f - T_c) < 0, \quad W_{BC} = 0.$$

$$Q_{CD} = nRT_f \ln \frac{V_1}{V_2} < 0, \quad W_{CD} = -nRT_f \ln \frac{V_1}{V_2}.$$

$$Q_{DA} = nC_v(T_c - T_f) > 0, \quad W_{DA} = 0.$$

2. $Q_{BC} + Q_{DA} = nC_v(T_f - T_c) + nC_v(T_c - T_f) = 0$. Le régénérateur absorbe la chaleur lors de $B \rightarrow C$ et la restitue intégralement lors de $D \rightarrow A$.

3. Chaleur totale absorbée de la source chaude : $Q_c = Q_{AB} = nRT_c \ln(V_2/V_1)$. Travail total produit :

$$W_{total} = nR(T_c - T_f) \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Rendement :

$$\eta = \frac{|W_{total}|}{Q_c} = \frac{nR(T_c - T_f) \ln(V_2/V_1)}{nRT_c \ln(V_2/V_1)} = 1 - \frac{T_f}{T_c} = \eta_{Carnot}.$$

Grâce au régénérateur, le cycle de Stirling atteint le rendement de Carnot — ce qui en fait l'un des cycles moteurs idéaux les plus élégants.

Exercice 58 — Cycle de Carnot complet d'un gaz parfait

Question 1. Expansion isotherme à T_c ($B \rightarrow C$) : $Q_{BC} = nRT_c \ln(V_C/V_B) = 8,314 \times 500 \times \ln(17/5) \approx +5,09$ kJ (chaleur absorbée). Compression isotherme à T_f (de D vers A) : $Q_{DA} = nRT_f \ln(V_A/V_D) < 0$; on calcule V_A à la question 2.

Question 2. Sur AB : $T_f V_A^{\gamma-1} = T_c V_B^{\gamma-1}$, soit $(V_A/V_B)^{\gamma-1} = T_c/T_f$. Sur CD : $T_c V_C^{\gamma-1} = T_f V_D^{\gamma-1}$, soit $(V_D/V_C)^{\gamma-1} = T_c/T_f$. Les deux membres de droite étant identiques, $V_A/V_B = V_D/V_C$, c'est-à-dire $V_A/V_D = V_B/V_C$ (attention à ne pas inverser ce rapport). Donc

$$V_A = V_D \frac{V_B}{V_C} = 24 \times \frac{5}{17} \approx 7,06 \text{ L},$$

une valeur cohérente avec le sens de parcours du cycle : V_A doit être compris entre $V_B = 5$ L (après la compression adiabatique $A \rightarrow B$, donc $V_A > V_B$) et $V_D = 24$ L (avant la compression isotherme $D \rightarrow A$, donc $V_A < V_D$). Alors $Q_{DA} = nRT_f \ln(V_A/V_D) = 8,314 \times 300 \times \ln(5/17) \approx -3,05$ kJ.

Question 3. Premier principe sur le cycle : le travail net *fourni* par le gaz vaut $|W| = Q_{BC} - |Q_{DA}| \approx 5,09 - 3,05 = 2,04$ kJ. $\eta = |W|/Q_{BC} \approx 0,40 = 40\% = 1 - T_f/T_c$. ✓

Question 4. Les chaleurs sur les isothermes valent $Q = nRT \ln r$; leur rapport $Q_{DA}/Q_{BC} = -T_f/T_c$ indépendamment de r , n et γ . D'où $\eta = 1 + Q_{DA}/Q_{BC} = 1 - T_f/T_c$: universalité du rendement de Carnot.

Exercice 59 — Cycle de Rankine simplifié

Question 1. Le liquide a un volume spécifique $v_l \ll v_g$: la pompe comprime un liquide quasi-incompressible, $w \approx v_l \Delta P$ est faible. La turbine détend de la vapeur à grand volume : $w_T = h_3 - h_4$ est large.

Question 2. $w = (3200 - 2200) - (420 - 200) = 1000 - 220 = 780$ kJ·kg⁻¹. $\eta = 780/(3200 - 420) = 780/2780 \approx 28\%$.

Question 3. Carnot : $\eta_C = 1 - 300/600 = 50\%$. Rankine $\approx 28\%$: inférieur car la détente adiabatique s'écarte de l'isotherme (brouillard diphasique en 4), et la pompe/condensation dissipent de l'irréversibilité réelle — cycle réaliste des centrales à charbon/nucléaire.

Exercice 60 — Équilibre stellaire et durée de vie

Question 1. L'équilibre hydrostatique oppose la gravité à la poussée thermique : $dP/dr \sim -GM\rho/r^2$. Au centre, $\Delta P/R \sim GM\rho/R^2$: plus la pression centrale est haute, plus l'étoile résiste à la gravité.

Question 2. $L = 4\pi R^2 \sigma T_s^4 = 4\pi(7 \times 10^8)^2 \times 5,67 \times 10^{-8} \times (5800)^4 \approx 3,8 \times 10^{26}$ W, proche de la constante solaire observée.

Question 3. $\varepsilon \approx 0,007 \times 2 \times 10^{30} \times (3 \times 10^8)^2 \approx 1,3 \times 10^{45}$ J. Alors

$$\tau \approx \frac{\varepsilon}{L} \approx \frac{1,3 \times 10^{45}}{3,9 \times 10^{26}} \approx 3,2 \times 10^{18} \text{ s} \approx 1 \times 10^{11} \text{ ans.}$$

C'est environ dix fois trop long comparé à la durée de vie réellement observée du Soleil ($\sim 10^{10}$ ans) : l'estimation suppose implicitement que *toute* la masse de l'étoile participe à la fusion, alors qu'en réalité seul le cœur – là où T et ρ sont suffisants pour la fusion, soit grossièrement 10 % de la masse totale – brûle de l'hydrogène pendant la séquence principale. En corrigeant par ce facteur, $\tau \approx 0,1 \varepsilon/L \approx 3 \times 10^{17} \text{ s} \approx 10^{10}$ ans, cohérent avec l'âge de la séquence principale solaire.

Question 4. $L \propto M^{3,5}$: doubler la masse multiplie la luminosité par ~ 11 , épuisant le combustible bien plus vite. Les géantes bleues vivent quelques millions d'années seulement.