

# Formulation infinitésimale du premier et du second principe

## Sommaire

<b>1.1 Calcul différentiel</b>	<b>2</b>
1.1.1 Différentielle d'une fonction d'une seule variable	2
1.1.2 Différentielle d'une fonction de plusieurs variables	2
1.1.3 Forme différentielle, notations $d$ , $\delta$ et $\Delta$	3
<b>1.2 Premier principe</b>	<b>4</b>
1.2.1 Rappels	4
1.2.2 Formulation infinitésimale du premier principe	4
1.2.3 Différentielle de l'énergie interne	5
1.2.4 Différentielle de l'enthalpie	5
<b>1.3 Second principe</b>	<b>6</b>
1.3.1 Formulation infinitésimale du second principe	6
1.3.2 Causes d'irréversibilités (rappels)	7
1.3.3 Identité thermodynamique	8
1.3.4 Calcul d'une variation d'entropie	8

## Questions de cours :

- Expliciter les différences entre les notations  $d$ ,  $\delta$  et  $\Delta$  en s'appuyant sur des exemples concrets.
- Citer le premier et le second principe sous la formulation infinitésimale en explicitant la signification de chaque terme.
- Différentielle de l'énergie interne et de l'enthalpie : définition et cas du gaz parfait et de la Phase Condensée Incompressible et Indilatable (PCII).
- Démontrer l'identité thermodynamique pour l'énergie interne et l'enthalpie.
- Présenter un calcul de variation d'entropie pour un gaz parfait en fonction des variables  $(P, V)$ ,  $(P, T)$  ou  $(T, V)$  au choix du khôlleur.

## Capacités exigibles du BO :

- Relier la différentielle et les dérivées partielles premières. Utiliser le théorème de Schwartz (admis).
- Enoncer et exploiter les principes de la thermodynamique pour une transformation élémentaire.
- Utiliser avec rigueur les notations  $d$  et  $\delta$  en leur attachant une signification.

## I. Calcul différentiel

### I.1 Différentielle d'une fonction d'une seule variable

On peut évidemment considérer des coordonnées spatiales plutôt que le temps.

On va chercher à introduire la notation de **différentielle** d'une fonction et proposer une interprétation physique. Pour cela, considérons une fonction  $f$  qui à un réel  $t$  associe un réel  $f(t)$ . C'est typiquement le cas d'une grandeur physique dont on veut connaître ses variations au cours du temps.

Par définition, la **différentielle de  $f$**  correspond à la variation élémentaire de la fonction pendant la durée infinitésimale  $dt$  :

$$df = f(t + dt) - f(t) \quad (1.1)$$

On peut relier  $df$  à  $dt$  par la relation :

$$df = \frac{df}{dt} dt = f'(t) dt \quad (1.2)$$

Ainsi pour une durée  $\Delta t$ , la variation de la fonction  $f$  se calcule comme la somme des variations infinitésimales  $df$  sur cette durée :

$$\Delta f = f(t_0 + \Delta t) - f(t_0) = \int_{t_0}^{t_0 + \Delta t} df = \int_{t_0}^{t_0 + \Delta t} \frac{df}{dt} dt \quad (1.3)$$

Concrètement en physique, quand une grandeur  $t$  varie d'une petite quantité  $dt$ ,  $f(t)$  varie de  $df$ .

#### Exercice



Lors de l'étude du régime transitoire de chauffage d'une pièce, on peut être amené à écrire l'évolution de la température sous la forme  $T(t) = T_{\text{ref}} (1 - e^{-t/\tau})$  avec  $\tau$  un temps caractéristique. Déterminer la différentielle de  $T$ .

$$dT = \frac{dT}{dt} dt = T_{\text{ref}} e^{-t/\tau} \frac{dt}{\tau}$$

### I.2 Différentielle d'une fonction de plusieurs variables

Soit une fonction  $f$  de plusieurs variables, par exemple du vecteur position  $\vec{r} = x\vec{e}_x + y\vec{e}_y + z\vec{e}_z$  :  $f(\vec{r}) = f(x, y, z)$ . C'est ce que l'on appelle couramment un **champ scalaire** (par exemple pour la température, la pression, etc.).

#### a) Dérivée partielle

On appelle **dérivée partielle de  $f$  par rapport à  $x$  à  $y$  et  $z$  constants** la grandeur :

$$\left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_{y,z} = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{f(x+h, y, z) - f(x, y, z)}{h} \quad (1.4)$$

\*

notée plus simplement  $\frac{\partial f}{\partial x}$  voire  $\partial_x f$ .

Par exemple avec  $f(x, y) = 2xy + y^2$ ,  $\frac{\partial f}{\partial x} = 2y$  et  $\frac{\partial f}{\partial y} = 2(x + y)$ .

#### Théorème de Schwartz

Si  $f$  est une fonction de classe  $\mathcal{C}^2$ , alors l'ordre de dérivation n'a pas d'importance pour calculer les dérivées partielles d'ordre supérieur à un :

$$\frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial f}{\partial y} \right) \quad (1.5)$$

\*

Une dérivée partielle seconde est ainsi notée simplement  $\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y}$ .

## b) Différentielle

On appelle alors différentielle de  $f$  la variation infinitésimale de  $f$  lorsqu'on effectue une variation infinitésimale de toutes les variables  $x \mapsto x + dx$ ,  $y \mapsto y + dy$ ,  $z \mapsto z + dz$  (soit encore pour le vecteur position  $\vec{r} \mapsto \vec{r} + d\vec{r}$ ) :

$$* \quad df = f(\vec{r} + d\vec{r}) - f(\vec{r}) = f(x + dx, y + dy, z + dz) - f(x, y, z) \quad (1.6)$$

On peut l'exprimer en fonction des dérivées partielles :

$$df = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy + \frac{\partial f}{\partial z} dz \quad (1.7)$$

### Exercice

La pression d'un gaz parfait dans l'atmosphère en fonction de la pression et de l'altitude se met sous la forme :

$$P(z, T) = P_0 e^{-\frac{Mgz}{RT}} \quad (1.8)$$

Exprimer la différentielle de  $P$ .

$$dP = P_0 e^{-\frac{Mgz}{RT}} \left( -\frac{Mg}{RT} dz + \frac{Mgz}{RT^2} dT \right) \quad (1.9)$$

Pour un métal, le volume dépend de la température  $T$  et de la pression  $P$ . On définit deux coefficients de dilatation isobare  $\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$  et de compressibilité isotherme  $\chi_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$ .

### Exercice

Déterminer la différentielle de  $V(T, P)$ . Quelle doit être la pression à exercer sur le métal pour que son volume reste constant lorsque sa température passe à 30 °C, partant de 20 °C et  $P_0 = 1$  bar. On donne  $\alpha = 5 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  et  $\chi_T = 7 \cdot 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ .

La différentielle de  $V$  s'écrit :

$$dV = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP = \alpha V dT - \chi_T V dP \quad (1.10)$$

Si on souhaite un volume constant malgré la variation de température, il faut donc que  $dV = 0$  à chaque instant, donc  $dP = \frac{\alpha}{\chi_T} dT$  soit en intégrant  $\Delta P = \frac{\alpha}{\chi_T} \Delta T = 714 \text{ bar}$ .

## 1.3 Forme différentielle, notations $d$ , $\delta$ et $\Delta$

Pour une grandeur physique, écrire  $df$  admet un sens mathématique fort : la fonction est différentiable et s'exprime en fonction des dérivées partielles de  $f$ , et on parle de **différentielle totale exacte**. On peut cependant rencontrer des quantités du type  $A(x, y)dx + B(x, y)dy$  pour lesquelles il n'existe pas de fonction  $g$  telle que  $dg = A(x, y)dx + B(x, y)dy$ . On les qualifie de **formes différentielles** (non exactes), que l'on note couramment  $\delta g$ .

La différence entre ces deux notations est fondamentale, elles ne doivent pas être confondues. En particulier on constate un comportement très différent lors de l'intégration. On note  $\Gamma$  une courbe continue reliant deux points  $A$  et  $B$ , que l'on appellera un chemin.

- si on intègre une différentielle  $df$  sur le chemin  $\Gamma$ ,

$$\int_{\Gamma} df = \int_A^B df = f(B) - f(A) = \Delta f \quad (1.11)$$

et ne dépend donc pas du chemin suivi, mais seulement de la valeur prise par la fonction entre les points de départ et d'arrivée, d'où la notation  $\Delta$  du fait de la variation de la fonction ;

- si on somme une forme différentielle  $\delta g$  :

$$g_{\Gamma} = \int_{\Gamma} \delta g \quad (1.12)$$

dépendant en général du chemin suivi, d'où la notation  $g_{\Gamma}$  plutôt que  $\Delta g$ , car on ne calcule pas de variation de fonction entre deux états.

### Notation

En physique, la notation

- \*  $df$  indique une **petite variation** de la grandeur  $f$ , et après intégration on la note  $\Delta f$  ;
- \*  $\delta f$  indique une **petite quantité** de  $f$  entre deux états infinitésimaux du système considéré.

Un exemple bien connu en thermodynamique est le travail des forces de pression  $W_\Gamma$ , qui dépend du chemin suivi. On rappelle que le travail élémentaire des forces de pression s'écrit :

$$\delta W = -P_{\text{ext}} dV \quad (1.13)$$

où  $P_{\text{ext}}$  est la pression extérieure au gaz et  $dV$  la variation infinitésimale de volume. On note bien  $\delta W$  car il s'agit d'une forme différentielle, et lorsqu'on intègre on n'utilisera surtout pas  $\Delta W$ , vu que le travail dépend du chemin parcouru. Par exemple entre deux états d'équilibre  $A$  et  $B$ ,  $W$  sera différent selon que :

- \* AB est une transformation isotherme ( $T$ ) mécaniquement réversible d'un gaz parfait, où

$$W_{AB,1} = nRT \ln \left( \frac{V_A}{V_B} \right) \quad (1.14)$$

- \* AC est une isochore et CB une isobare mécaniquement réversibles où

$$W_{AB,2} = W_{AC,2} + W_{CB,2} = 0 + P_C(V_C - V_B) = P_B(V_A - V_B) \quad (1.15)$$

$$= \frac{nRT}{V_B} (V_A - V_B) \geq W_{AB,1} \quad (1.16)$$

Dans toute la suite, on va revoir les deux premiers principes de la thermodynamique en les réécrivant pour des transformations infinitésimales, au cours desquelles les variables d'état décrivant le système varient très peu.

Le cas d'égalité se produit seulement lorsque  $V_A = V_B$ , c'est-à-dire lorsqu'il n'y a pas de transformation.

## II. Premier principe

### II.1 Rappels

On définit l'énergie totale du système comme

$$E = E_m + U \quad (1.17)$$

où

- \*  $E_m = E_c + E_p$  est l'énergie mécanique macroscopique, somme de l'énergie cinétique macroscopique et l'ensemble des énergies potentielles macroscopiques ;
- \*  $U = E_c^\mu + E_p^\mu$  est l'énergie interne, somme des énergies cinétique et potentielle microscopiques ;

### Premier principe

La variation d'énergie totale d'un système **fermé**, entre deux états initial (indiqué i) et final (indiqué f) d'une transformation est

$$\Delta E = E_f - E_i = \Delta U + \Delta E_m = W_{nc} + Q \quad (1.18)$$

avec  $W_{nc}$  le travail de l'ensemble des forces extérieures non conservatives et  $Q$  le transfert thermique. Ces deux grandeurs sont **algébriquement reçues** par le système. Ce principe traduit la **conservation de l'énergie**.

### II.2 Formulation infinitésimale du premier principe

Une transformation quelconque peut être découpée en une succession de transformations infinitésimales. Le premier principe se réécrit alors naturellement :

### Premier principe pour une transformation infinitésimale

La différentielle de l'énergie totale  $E$  d'un système fermé s'écrit

$$dE = dE_m + dU = \delta W_{nc} + \delta Q \quad (1.19)$$

où

\*

- $dE_m$  est une **petite variation d'énergie mécanique pendant un intervalle de temps infinitésimal** ;
- $dU$  est une **petite variation d'énergie interne pendant un intervalle de temps infinitésimal** ;
- $\delta W_{nc}$  est le travail élémentaire des forces extérieures non conservatives, c'est-à-dire encore une **petite quantité de travail pendant un intervalle de temps infinitésimal** ;
- $\delta Q$  est le transfert thermique élémentaire.

Bien souvent l'énergie mécanique ne varie pas, ou sa variation est négligeable devant celle de l'énergie interne, et donc on utilise majoritairement :

$$dU = \delta W_{nc} + \delta Q \quad (1.20)$$

## II.3 Différentielle de l'énergie interne

Pour des systèmes fermés assez simples, appelés **systèmes thermoélastiques** l'état macroscopique d'un système est décrit par trois variables d'état  $P$ ,  $V$  et  $T$ , reliées par une équation d'état. Par exemple  $PV = nRT$  pour un gaz parfait,  $V = \text{cste}$  pour une Phase Condensée Incompressible et Indilatable (PCII), ou encore

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad (1.21)$$

pour un fluide de Van der Waals. Ainsi on peut se contenter de deux variables d'états :  $U(T, V)$ . La différentielle de l'énergie interne s'écrit alors :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \quad (1.22)$$

On définit la capacité thermique à volume constant

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad (1.23)$$

\*

Un gaz parfait vérifie la première loi de Joule, donc  $U$  ne dépend que de la température. Ainsi

$$dU_{GP} = C_V dT \quad (1.24)$$

Pour une PCII, comme le volume  $V$  varie très peu, on a  $dV \simeq 0$ , donc on aura également

\*

$$dU_{PCII} = C_V dT \quad (1.25)$$

Cela provient du fait que l'énergie interne microscopique dépend uniquement de la température et que l'énergie potentielle est nulle, comme le gaz parfait est sans interaction.

## II.4 Différentielle de l'enthalpie

Rappelons la définition de l'enthalpie :  $H = U + PV$ . C'est également une fonction d'état extensive et additive, couramment utilisée lorsqu'on a affaire à des **transformations monobares avec équilibre mécanique initial et final** (où alors  $\Delta H = W_u + Q$ , avec  $W_u$  le travail utile, c'est-à-dire le travail des forces non conservatives autres que les forces de pression). On définit la capacité thermique à pression constante

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \quad (1.26)$$



## Exercice

Pour un gaz parfait, exprimer la différentielle de l'enthalpie, et retrouver la relation de Mayer.

L'enthalpie s'exprime couramment avec les variables d'état  $(T, P)$ , donc sa différentielle s'écrit :

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP = C_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP \quad (1.27)$$

Pour un gaz parfait :

$$dH = d(U + PV) = dU + d(nRT) = C_V dT + nR dT \quad (1.28)$$

donc  $H$  ne dépend que de  $T$ , donc  $dH = C_P dT$  et il vient par identification

$$C_P = C_V + nR \quad (1.29)$$

qui s'appelle la **relation de Mayer**.

Pour une PCII :

$$dH = dU + d(PV) = dU + P dV + V dP \simeq C_V dT + V dP \quad (1.30)$$

Mais pour une phase condensée très peu compressible,  $V dP$  est négligeable devant  $C_V dT$ , et donc  $H$  ne dépend que de la température. Ainsi

$$dH \simeq C_P dT \simeq C_V dT = dU \quad (1.31)$$

Ainsi pour une phase condensée  $C_P \simeq C_V = C$  et  $\Delta H \simeq \Delta U$ .

## III. Second principe

### III.1 Formulation infinitésimale du second principe

#### Second principe

Pour un système fermé, il existe une fonction d'état extensive et additive appelée entropie, notée  $S$ , telle que

$$dS = \delta S_e + \delta S_c \quad (1.32)$$

avec

- \* **l'entropie échangée**  $\delta S_e = \frac{\delta Q}{T_e}$ ,  $\delta Q$  le transfert thermique infinitésimal et  $T_e$  la température au niveau de la surface d'échange thermique avec l'extérieur ;
- \* **l'entropie créée**  $\delta S_c \geq 0$ , nulle lors d'une transformation réversible, strictement positive lors d'une transformation irréversible.

C'est un principe d'**évolution** : il permet de déterminer ou justifier le sens d'une transformation.

Notons que si  $T_e$  est constante,  $S_e = \int \delta S_e = \frac{1}{T_e} \int \delta Q = \frac{Q}{T_e}$  et on retrouve bien le second principe sous forme intégrée  $\Delta S = S_e + S_c$  avec  $S_c \geq 0$ .

Le second principe permet par exemple de justifier que le transfert thermique s'effectue toujours d'un corps chaud vers un corps froid. Considérons un système isolé  $\Sigma = \Sigma_1 \cup \Sigma_2$  constitué de deux corps en contact, de températures respectives  $T_1 > T_2$ . Entre les instants  $t$  et  $t + dt$ , du fait de la lenteur des transferts thermiques, on suppose que les températures sont constantes. On note  $\delta Q_1$  (resp.  $\delta Q_2$ ) le transfert thermique reçu par le système  $\Sigma_1$  (resp.  $\Sigma_2$ ). Les deux principes appliqués au système  $\Sigma$  s'écrivent

$$\begin{cases} dU = 0 = \delta Q_1 + \delta Q_2 \iff \delta Q_1 = -\delta Q_2 & (1.33) \\ dS = \delta Q_{\Sigma} + \delta S_c = \delta S_c \geq 0 & (1.34) \end{cases}$$

car le système  $\Sigma$  est isolé. Comme l'entropie est une fonction d'état additive, on peut considérer une transformation fictive réversible pour le système  $\Sigma_i$  (échange thermique avec une source à la température  $T_i$ ) et écrire que  $dS_i = \frac{\delta Q_i}{T_i}$ , soit finalement :

$$dS = dS_1 + dS_2 = \frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} = \delta Q_2 \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \geq 0 \quad (1.35)$$

ce qui conduit à  $\delta Q_2 \geq 0$ , donc un transfert thermique du corps chaud vers le corps froid.

## III.2 Causes d'irréversibilités (rappels)

On en trouve de plusieurs types :

- **un déséquilibre mécanique** par exemple une inhomogénéité de pression entre l'intérieur d'un ballon de baudruche que l'on dégonfle et l'air ambiant ;
- **des phénomènes dissipatifs** tels que des frottements mécaniques (solides ou fluides), l'effet Joule, des mouvements de fluides atténués par sa viscosité ;
- **des phénomènes diffusifs** lors des transferts thermiques entre systèmes à différentes températures, lors de la diffusion de particules dans un autre fluide, etc.

Afin de déterminer si une transformation est réversible, on se demande **si la transformation inverse peut se produire spontanément ou non**, en "repasant" le film à l'envers, sans nouvelle action de l'extérieur.

**Exemple :** dans le cas de la détente d'un gaz depuis un compartiment de volume  $V$  dans un deuxième compartiment de même volume : spontanément, le gaz ne va pas se réorganiser pour venir se placer de nouveau dans le premier compartiment. Avec un piston, on pourrait le forcer, mais il s'agit d'un effort supplémentaire de la part de l'extérieur du système. Cette évolution semble donc purement irréversible !

### Réversibilité d'une transformation

Une transformation thermodynamique d'un système est réversible si :

- les contraintes extérieures varient continûment et suffisamment lentement pour que le système soit toujours à l'équilibre (= quasi-statique) ;
- on peut inverser le sens de la transformation par un changement infinitésimal de ces contraintes.

Deux exemples concrets mettent en évidence l'aspect quasi-statique mais également l'inversion du sens de la transformation par un changement infinitésimal des contraintes :

- le contact d'un système chaud  $T_c$  avec un thermostat froid  $T_f$  conduit à une transformation irréversible. Néanmoins, on pourrait s'approcher d'une transformation réversible en mettant en contact un grand nombre de thermostats à des températures se rapprochant doucement de  $T_f$  : plus le nombre de thermostats est important, moins la transformation sera irréversible (mais au prix d'un temps d'attente plus long pour arriver à l'état final).
- la compression d'un gaz par un piston se déplaçant dans une enceinte diatherme : soit on place une masse sur le piston (monobare), soit au contraire on ajoute progressivement du sable tel qu'au final on ait la même masse (et donc le même état final). Néanmoins dans le second cas on pourra rendre la transformation quasiment réversible.



Les deux exemples où l'on tend vers la réversibilité sont quasi-statiques. Cependant la réciproque n'est pas toujours vraie : **une transformation quasi-statique n'est pas forcément réversible**. De même, on constate que les transformations qui tendent vers la réversibilité sont beaucoup plus longues : elles n'ont donc pas d'intérêt pratique, mais serviront à connaître l'efficacité maximale des machines thermiques, et voir éventuellement sur quels paramètres on peut jouer pour diminuer cette irréversibilité.

### III.3 Identité thermodynamique

Supposons une transformation réversible pour un système fermé ne subissant comme forces extérieures non conservatives que celles de pressions.

- \*
  - Le second principe s'écrit alors  $dS = \frac{\delta Q}{T}$  donc  $\delta Q = TdS$ .
  - la transformation étant réversible, elle est mécaniquement réversible et donc  $P = P_{\text{ext}}$  à tout instant, donc  $\delta W = -P_{\text{ext}}dV = -PdV$ .

Ainsi le premier principe s'écrit :

$$dU = \delta W + \delta Q = -PdV + TdS \quad (1.36)$$

- \* Mais comme  $U$  est une fonction d'état, sa variation ne dépend que de l'état final et initial, pas de la transformation. Ainsi même si cette dernière n'est pas réversible :

$$dU = -PdV + TdS \quad (1.37)$$

appelée **identité thermodynamique** pour l'énergie interne.

Remarquons que la forme obtenue est celle d'une différentielle, donc  $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV + \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS$ ,

- \* ce qui permet d'identifier :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \quad (1.38)$$



#### Exercice

Déterminer l'identité thermodynamique pour l'enthalpie et en déduire les expressions des dérivées partielles.

$$dH = dU + VdP + PdV = -pdV + TdS + VdP + PdV = PdV + TdS \quad (1.39)$$

Ainsi :

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_S = P \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_V = T \quad (1.40)$$

### III.4 Calcul d'une variation d'entropie

Les identités thermodynamiques permettent alors de calculer des variations d'entropie de façon explicite. En effet

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T}dV \quad (1.41)$$

soit par exemple pour un gaz parfait

- \* 
$$dS = \frac{C_V dT}{T} + nR \frac{dV}{V} \quad (1.42)$$

soit en intégrant :

$$\Delta S(T, V) = C_V \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) + nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) \quad (1.43)$$



#### Exercice

Déterminer la variation d'entropie d'un gaz parfait en utilisant les variables  $(T, P)$ .



$$dS = \frac{dH}{T} - \frac{V}{T}dP = \frac{C_P dT}{T} - \frac{nR}{P}dP \text{ soit après intégration}$$

$$\Delta S(T, P) = C_P \ln \left( \frac{T_f}{T_i} \right) - nR \ln \left( \frac{P_f}{P_i} \right) \quad (1.44)$$

# Exercices

## 1. 1 Mesure d'une enthalpie massique de vaporisation

Un vase Dewar contenant de l'azote liquide est placé sur une balance électronique. Une résistance électrique  $R = 10\Omega$  parcourue par un courant  $I = 1\text{ A}$  est plongée dans l'azote, qui se vaporise. On mesure la variation de masse au cours du temps.

1. La masse diminue de 4 g en une minute. Déterminer l'enthalpie massique de vaporisation de l'azote.
2. En réalité, à cause des fuites thermiques, on constate que sans résistance, la masse diminue déjà de 1 g en une minute. Déterminer l'enthalpie massique de vaporisation de l'azote.

- 
1. On applique le premier principe au fluide, en utilisant l'enthalpie (changement d'état à pression constante) :

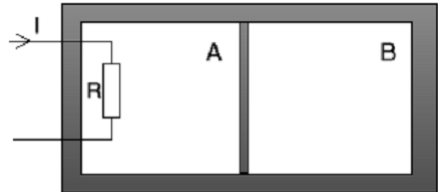
$$dH = \delta Q \iff dm\Delta h_{\text{vap}} = Ri^2 dt \quad (1.45)$$

soit l'enthalpie massique de vaporisation :  $\Delta h_{\text{vap}} = \frac{Ri^2 \Delta t}{\Delta m} = 150 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ .

2. Comme il y a des pertes, l'apport énergétique de la résistance permet en réalité de ne faire évaporer que 3 g, d'où en appliquant à nouveau la formule, on trouve  $\Delta h_{\text{vap}} = 200 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$

## 1. 2 Chauffage adiabatique

Une enceinte calorifugée est constituée de deux volumes  $V_0$  identiques séparés par une paroi mobile, elle-même calorifugée. Chaque enceinte contient initialement un gaz parfait (de coefficient  $\gamma = C_P/C_V$ ) dans le même état  $P_0, V_0, T_0$ . L'enceinte de gauche contient en plus une résistance électrique  $R_e$ , de volume et de capacité calorifique négligeables, alimentée par un générateur de courant constant  $I$ . On suppose que les échanges thermiques entre la résistance et le gaz sont rapides et que le mouvement du piston est lent.



1. Déterminer à tout instant  $t$  le volume, la pression et la température dans les deux compartiments.
2. Représenter sur un même graphique  $V_B(t)/V_0, P_B(t)/P_0, T_B(t)/T_0$

- 
1. Appliquons le premier principe à l'enceinte  $A$ , qui reçoit un transfert thermique de la résistance  $Q_r = R_e I^2 t$  entre l'instant 0 et  $t$  :

$$C_V(T_A - T_0) = - \int P_A dV_A + Q_r \quad (1.46)$$

et à l'enceinte  $B$ , calorifugée :

$$C_V(T_B - T_0) = - \int P_B dV_B \quad (1.47)$$

Le volume total des enceintes se conserve :  $V_A + V_B = 2V_0$ ,  $dV_B = -dV_A$ , et d'autre part il y a équilibre mécanique à chaque instant pour le piston (mouvement lent),  $P_A = P_B = P(t)$ . La somme des deux premiers principes conduit à

$$C_V(T_A + T_B - 2T_0) = Q_r \quad (1.48)$$

D'autre part en utilisant la loi des gaz parfaits :

$$C_V \left( \frac{PV_A}{nR} + \frac{PV_B}{nR} - 2T_0 \right) = Q_r \quad (1.49)$$

d'où après simplifications :

$$P(t) = P_0 + \frac{nR}{2V_0 C_V} Q_r = P_0 \left( 1 + \frac{t}{\tau} \right) \quad (1.50)$$

en posant  $\tau = \frac{2P_0 V_0}{(\gamma - 1)R_e I^2}$  vu que  $C_V = \frac{nR}{\gamma - 1}$ . Pour le compartiment  $B$ , on a une transformation adiabatique, mécaniquement réversible, d'un gaz parfait, donc la loi de Laplace s'applique :

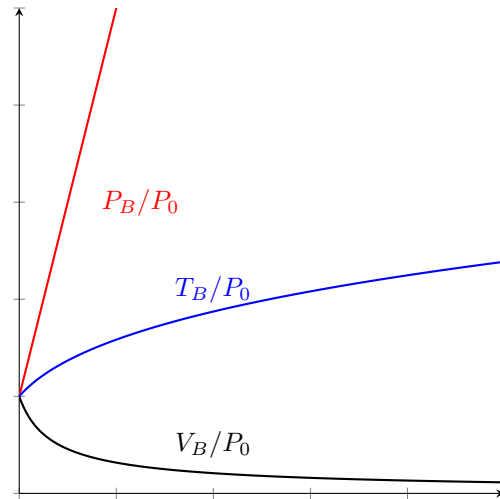
$$P(t)V_B(t)^\gamma = P_0 V_0^\gamma \iff V_B(t) = V_0 \left( 1 + \frac{t}{\tau} \right)^{-1/\gamma} \quad (1.51)$$

$$\text{et } V_A(t) = 2V_0 - V_B(t) = V_0 \left( 2 - \left( 1 + \frac{t}{\tau} \right)^{-1/\gamma} \right)$$

Enfin les températures s'obtiennent avec la loi des gaz parfaits :

$$T_B(t) = \frac{P(t)V_B(t)}{nR} = T_0 \left( 1 + \frac{t}{\tau} \right)^{1-1/\gamma} \quad \text{et} \quad T_A(t) = \frac{P(t)V_A(t)}{nR} = T_0 \left( 1 + \frac{t}{\tau} \right) \left( 2 - \left( 1 + \frac{t}{\tau} \right)^{-1/\gamma} \right) \quad (1.52)$$

2.



### 1. 3 Chauffage d'une maison

On désire maintenir une température constante  $T_1 = 290 \text{ K}$  dans une maison, grâce à une pompe à chaleur utilisant comme source froide l'air extérieur dont la température est égale à  $T_0 = 280 \text{ K}$ . Il faut pour cela compenser les pertes de chaleur.

1. Dans le but d'évaluer ces pertes, on arrête le chauffage, la température étant initialement  $T_1$ . Au bout de  $t = 2 \text{ h}$ , la température n'est plus que de  $T_2 = 285 \text{ K}$ . En admettant que la quantité de chaleur perdue pendant un temps infinitésimal  $dt$  s'écrive  $\delta Q_p = aC(T - T_0)dt$ ,  $C$  désignant la capacité thermique de la maison et  $T$  sa température à l'instant  $t$ , calculer  $a$ .
2. Quelle est la puissance thermique que l'on doit fournir à la maison pour maintenir sa température constante à la valeur  $T = T_1$  ? On donne  $C = 10^7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ .
3. Sachant que le coefficient d'efficacité réel de la pompe à chaleur n'est que 40% de l'efficacité dans le cas d'un fonctionnement réversible, comparer la puissance électrique que l'on doit fournir à la pompe à chaleur par rapport à celle qui serait nécessaire pour maintenir la température de la maison à  $T_1$  avec des radiateurs électriques.

- 
1. Écrivons le premier principe infinitésimal au système maison :

$$dU = CdT = \delta W + \delta Q = -\delta Q_p = -aC(T - T_0)dt \iff \frac{dT}{dt} + aT = aT_0 \quad (1.53)$$

dont la solution est

$$T(t) = Ae^{-at} + T_0 = (T_1 - T_0)e^{-at} + T_0 \quad (1.54)$$

d'où au bout de  $t$  :  $T(t) = T_2$  impliquant

$$a = \frac{1}{t} \ln \left( \frac{T_1 - T_0}{T_2 - T_0} \right) = 9,6 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1} \quad (1.55)$$

2. On doit donc fournir une puissance thermique compensant les pertes, soit  $P = \frac{\delta Q_p}{dt} = aC(T_1 - T_0) = 9,7 \text{ kW}$ .

3. Dans le cas d'un fonctionnement réversible  $\eta_C = \frac{-Q_c}{W} = \frac{T_1}{T_1 - T_0}$ . Or  $\eta = 0,4\eta_C$ , il vient

$$W = \frac{-Q_c}{0,4\eta_C} = \frac{aC(T_1 - T_0)^2}{0,4T_1} dt \quad (1.56)$$

donc une puissance électrique à fournir

$$P_e = \frac{aC(T_1 - T_0)^2}{0,4T_1} = 830 \text{ W} \quad (1.57)$$

En comparaison, avec des chauffages électriques d'efficacité 1, il faut donc  $P'_e = P$ .

## 1. 4 Détente de Joule Gay-Lussac d'un gaz de Van der Waals

Un gaz de Van der Waals suit l'équation d'état suivante :

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad (1.58)$$

Sa variation élémentaire d'énergie interne est donnée par

$$dU = nC_{V,m} dT + \frac{n^2 a}{V^2} dV \quad (1.59)$$

$a$ ,  $b$ ,  $C_{V,m}$  et  $R$  sont des constantes.

1. Exprimer littéralement l'entropie d'un gaz de Van der Waals en fonction de la pression et de la température.
2. On considère deux récipients de volume  $V_0$ , séparés par une vanne initialement fermée. Les deux récipients sont calorifugés. Le gaz est initialement dans l'un des deux récipients, l'autre étant vide. On ouvre la vanne. On note  $T_f$  la température finale. Déterminer la variation d'entropie du gaz, l'entropie échangée et l'entropie créée.
3. Déterminer la température finale  $T_f$ .

- 
1. Utilisons l'identité thermodynamique

$$dU = -PdV + TdS = nC_{V,m} dT + \frac{n^2 a}{V^2} dV \Rightarrow dS = nC_{V,m} \frac{dT}{T} + \left(\frac{n^2 a}{V^2} + P\right) \frac{dV}{T} \quad (1.60)$$

soit en utilisant l'équation d'état

$$dS = nC_{V,m} \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V - nb} \quad (1.61)$$

soit après intégration

$$S(T, V) = nC_{V,m} \ln T + nR \ln(V - nb) + \text{cste} \quad (1.62)$$

2. On a simplement  $\Delta S = nC_{V,m} \ln \frac{T_f}{T_0} + nR \ln \left(\frac{2V_0 - nb}{V_0 - nb}\right) = S_c$  car  $S_e = 0$  comme il n'y a pas d'échange thermique.
3. En appliquant le premier principe au système gaz + enceintes, on a  $dU = \delta W + \delta Q = 0$  car il n'y a ni échange de travail ni de chaleur avec l'extérieur. Or en intégrant  $dU$ , il vient :

$$U = U_0 + nC_{V,m}(T_f - T_0) + n^2 a \left(\frac{1}{V_0} - \frac{1}{2V_0}\right) \quad (1.63)$$

Soit avec  $U = U_0$ ,  $T_f = T_0 - \frac{na}{2V_0 C_{V,m}}$ .

## 1. 5 Moteur thermique à sources variables

Soit un moteur thermique réversible fonctionnant entre deux sources de même capacité thermique  $C = 4 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ , dont les températures initiales sont  $T_{2,0} = 10^\circ \text{C}$  et  $T_{1,0} = 100^\circ \text{C}$ . Ces températures ne sont pas maintenues constantes (pseudo-sources).

1. Donner le schéma de principe de ce moteur.
2. Quelle est la température finale des deux sources quand le moteur s'arrête de fonctionner ?
3. Calculer le travail fourni par ce moteur jusqu'à son arrêt. Vérifier et interpréter son signe.

4. Calculer le rendement. Comparer avec le rendement théorique maximal que l'on pourrait obtenir si les températures des deux sources restaient constantes.
5. Comparer le travail fourni par le moteur à l'énergie récupérable par la source froide si elle était mise directement en contact avec la source chaude. Commenter.

1. Source chaude  $T_1(t)$  avec  $Q_1 > 0$ ; source froide  $T_2(t)$  avec  $Q_2 < 0$  et travail  $W < 0$  fourni par le système à l'extérieur.
2. Si on applique les deux principes au moteur sur un cycle pendant un temps infinitésimal  $dt$  :

$$dU = 0 = \delta W + \delta Q_1 + \delta Q_2 \quad (1.64)$$

$$dS = 0 = \delta S_e + \delta S_c = \frac{\delta Q_1}{T_1(t)} + \frac{\delta Q_2}{T_2(t)} \quad (1.65)$$

car le moteur est réversible et sur un cycle les fonctions d'état ne varient pas. Lorsque le moteur ne fonctionne plus, aucun travail n'est échangé avec l'extérieur,  $\delta W = 0$ . En combinant les deux principes, il vient que  $T_1 = T_2$  : le moteur s'arrête lorsque les deux sources sont à la même température. En appliquant alors le premier principe à chaque source, on a

$$dU_1 = -\delta Q_1 = C dT_1 \quad (1.66)$$

$$dU_2 = -\delta Q_2 = C dT_2 \quad (1.67)$$

$$(1.68)$$

Lors du fonctionnement du moteur,  $\delta Q_1 = -\frac{T_1}{T_2} \delta Q_2$  d'où :

$$\frac{dT_1}{T_1} = -\frac{dT_2}{T_2} \Rightarrow \ln\left(\frac{T_f}{T_{1,0}}\right) = -\ln\left(\frac{T_f}{T_{2,0}}\right) \quad (1.69)$$

Ainsi  $T_f = \sqrt{T_{1,0}T_{2,0}} = 325 \text{ K} = 52^\circ \text{C}$

3. En appliquant le premier principe sur la durée de fonctionnement, en supposant un nombre entier de cycles :

$$W = \int_i^f \delta W = -Q_1 - Q_2 \quad (1.70)$$

soit en intégrant le premier principe sur chaque source  $Q_i = -C(T_f - T_{i,0})$  d'où

$$W = C(2T_f - T_{1,0} - T_{2,0}) = -2,4 \cdot 10^6 \text{ J} \quad (1.71)$$

Le signe est évidemment cohérent avec un fonctionnement moteur !

- 4.

$$\eta = \frac{-W}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_f - T_{2,0}}{T_{1,0} - T_f} = 0,12 \quad (1.72)$$

Sachant que le rendement de Carnot, si  $T_1$  et  $T_2$  étaient constant, serait de  $\eta_C = 1 - \frac{T_{2,0}}{T_{1,0}} = 0,24$ . C'est logique, avec la baisse de l'écart de température entre les sources, le rendement diminue.

5. Si on mettait la source froide directement au contact de la source chaude, la température d'équilibre serait  $T'_f = \frac{T_{1,0} + T_{2,0}}{2}$  du fait de la même capacité thermique de chaque source. Ainsi la chaleur cédée par la source chaude serait :

$$Q_1 = C(T'_f - T_{1,0}) = \frac{C}{2}(T_{2,0} - T_{1,0}) = 1,8 \cdot 10^7 \text{ J} \quad (1.73)$$

Le transfert thermique est donc bien plus élevé que le travail fourni par le moteur, c'est logique : une grande partie de l'énergie thermique fournie par la source chaude n'est pas récupérée sous forme de travail, mais cédée à la source froide (mais c'est indispensable pour le bon fonctionnement du moteur).

## 1. 6 Température d'inversion de Joule-Kelvin

Une mole de gaz d'équation d'état  $PV = nRT + nP\left(b - \frac{2a}{RT}\right)$  effectue une détente de Joule-Kelvin.

On donne pour ce gaz l'expression générale de la variation infinitésimale d'enthalpie provoquée par une variation infinitésimale de température  $dT$  et de pression  $dP$  :  $dH = nC_{p,m}dT + n\left(b - \frac{a}{RT}\right)dP$ , où  $C_{p,m}$  est la capacité thermique molaire à pression constante.

1. Déterminer l'expression de l'entropie de ce gaz parfait.
2. Exprimer le coefficient de refroidissement de la détente  $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H$ .

3. Que vaudrait ce coefficient pour un gaz parfait ?
4. Montrer qu'il existe une seule température  $T_i$  pour laquelle ce gaz se comporte comme un gaz parfait.
5. Une détente de Joule-Kelvin (détente adiabatique à travers un bouchon poreux) est isenthalpique. Déterminer la condition sur la température pour que celle-ci augmente lors d'une détente de Joule-Kelvin.
6. Les coefficients  $a$  et  $b$  et par conséquent la température  $T_i$  sont différents pour chaque gaz. On donne les valeurs suivantes :

Gaz	He	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
$T_i$ (en K)	34	202	625	780

Dans les conditions usuelles ( $T = 298$  K,  $P = 1$  bar), quels sont les gaz qui s'échauffent et ceux qui se refroidissent lors d'un détente de Joule-Kelvin ?

1. À partir de l'équation d'état, de l'identité thermodynamique pour l'enthalpie et de l'expression donnée pour  $dH$ , on peut obtenir :

$$dS = nC_{p,m} \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P} \quad (1.74)$$

qui s'intègre :

$$S(T, P) = S_0 + nC_{p,m} \ln(T) - nR \ln(P) \quad (1.75)$$

2. On utilise l'expression de  $dT$  pour exprimer  $dH$  :

$$dT = \frac{1}{nC_{p,m}} dH + \frac{\frac{a}{RT} - b}{C_{v,m}} dP \quad (1.76)$$

soit par identification avec  $dT = \left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_P dH + \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H dP$  :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = \frac{\frac{2a}{RT} - b}{C_{v,m}} \quad (1.77)$$

3. Pour un gaz parfait,  $dH = nC_{v,m}dT$ , donc  $dT$  ne dépend pas de  $dP$  et donc  $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = 0$
4. Lorsque  $T = T_i = \frac{2aRT}{b}$ , le coefficient de refroidissement est nul, comme pour un gaz parfait.
5. Lors d'une détente, la pression du gaz diminue. Ainsi, pour que la température augmente lorsque la pression diminue, il faut que  $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H < 0$  (courbe de pente décroissante si  $P$  augmente). Or  $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = \frac{2a}{C_{v,m}} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_i}\right)$ , il faut donc que  $T > T_i$ . Et inversement pour un refroidissement.
6. D'après ce qui précède, l'hélium et le dihydrogène se réchauffent lors d'une détente; le diazote et le dioxygène se refroidissent.

## 1. 7 Résolution de problème : réfrigérateur

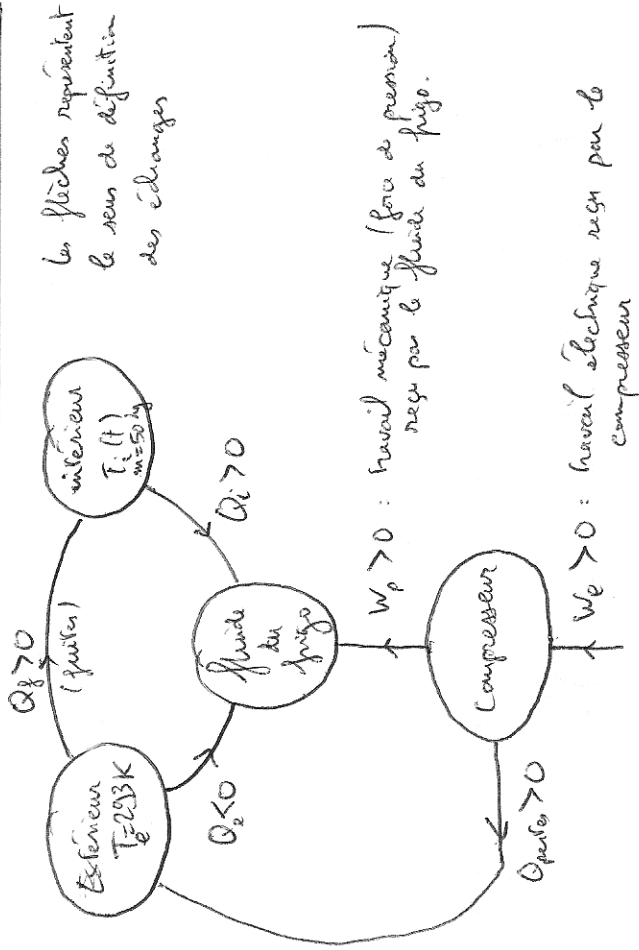
On considère un réfrigérateur, rempli de 50 kg de nourriture de capacité thermique massique proche de celle de l'eau :  $c = 4185 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ . Les fuites thermiques entre l'intérieur et l'extérieur sont proportionnelles à la différence entre les températures intérieure  $T_i$  et extérieure  $T_e = 293$  K. Le compresseur du réfrigérateur a un rendement  $r = 0,80$ .

Quand la température intérieure est constante  $T_i = 276 \text{ K} = T_f$ , on mesure une puissance électrique consommée moyenne  $P_{e1} = 20 \text{ W}$ .

On considère maintenant le refroidissement du réfrigérateur : l'intérieur du réfrigérateur est initialement à la température  $T_e$ . Déterminer le temps  $\Delta t$  nécessaire pour qu'il passe à la température  $T_f$ , sachant que la puissance électrique consommée reste constamment égale à  $P_{e2} = 300 \text{ W}$ . On exprimera  $\Delta t$  sous la forme d'une intégrale qu'on évaluera à l'aide de Python. Commenter le résultat.

Cf corrigé manuscrit C. Dubus.

# Refrigerateur (resolution de probleme)



- On pose :  $T_g = 276 K$  ;  $P_{e1} = 20 W =$  puissance électrique consommée en régime permanent  $= \frac{dW_{e1}}{dt}$
- $P_{e2} = 300 W =$  puissance électrique consommée pendant le refroidissement  $= \frac{dW_{e2}}{dt}$
- puissance des pertes thermiques :  $P_g = \frac{dQ_g}{dt} = \alpha (T_e - T_i)$

Dans un premier temps, on applique les deux principes de la thermodynamique au fluide du frigo fonctionnant en régime permanent  $(T_i(t) = T_g)$  afin de déterminer le coefficient  $\alpha$  caractérisant les pertes.

Ensuite, on applique les 2 principes au fluide du frigo entre  $t$  et  $t+dt$  pendant le refroidissement afin d'obtenir une équation différentielle en  $T_i(t)$ , qui par intégration nous donne le temps  $t_p$  recherché

## Régime permanent :

- 1<sup>er</sup> principe appliqué au fluide du réfrigérateur sur un nombre entier de cycles :

$$\Delta U = 0 = W_{p1} + Q_c + Q_i, \text{ avec } W_{p1} = n W_{e1}$$

- 2<sup>nd</sup> principe :  $\Delta S = S_c + S_e = 0$  (cyclique)

On fait l'hypothèse que le fonctionnement est réversible :  $S_c = 0$

$$\text{Par ailleurs, } S_e = \int \frac{dQ}{T_{ext}} = \frac{Q_c}{T_e} + \frac{Q_i}{T_i} \text{ car } \frac{T_e}{T_i} = \frac{dQ_c}{dQ_i} = \frac{dQ_c}{dQ_i}$$

$$\text{donc } Q_c = -Q_i \frac{T_e}{T_i}$$

$$\Rightarrow n W_{e1} + Q_i (1 - \frac{T_e}{T_i}) = 0 \Rightarrow Q_i = \frac{n W_{e1}}{\frac{T_e}{T_i} - 1}$$

- 1<sup>er</sup> principe appliqué à l'intérieur du frigo :

$$\Delta U = -Q_i + Q_g = 0 \text{ (régime permanent : } T_i(t) = T_g)$$

pas de travail : pertes fixes

$$\Rightarrow Q_g = Q_i = \frac{n W_{e1}}{\frac{T_e}{T_i} - 1}, \text{ soit par unité de temps : } P_g = \frac{n P_{e1}}{\frac{T_e}{T_g} - 1}$$

$$\text{or on a } P_g = \alpha (T_e - T_g) \text{ donc } \alpha = \frac{n P_{e1} T_g}{(T_e - T_g)^2}$$

$$\text{AN : } \alpha = \frac{0,30 \times 20 \times 276}{(293 - 276)^2} = 15 \frac{W \cdot K^{-1}}{K^2}$$

## Refroidissement :

Hypothèse : on considère que le temps caractéristique de variation de  $T_i(t)$  est très grand devant le temps mis par le fluide du réfrigérateur pour faire un cycle ( $\Rightarrow$  un cycle représente un temps infinitésimal  $dt$  devant  $\tau$ )

- 1<sup>er</sup> principe appliqué au fluide entre  $t$  et  $t+dt$  (1 cycle)

$$dU = 0 = SW_{P_2} + \delta Q_2 + \delta Q_1 \quad \text{avec} \quad SW_{P_2} = r \cdot SW_{P_2}$$

- 2<sup>nd</sup> principe:  $dS = 0 = \frac{\delta Q_2}{T_e} + \frac{\delta Q_1}{T_i} + 0$  (corps avec l'hyphère réversible)

$$\Rightarrow \delta Q_2 = -\frac{T_e}{T_i} \delta Q_1$$

- 1<sup>er</sup> principe appliqué à l'intérieur du réfrigérateur:

$$dU = \delta Q_2 - \delta Q_1 = \alpha (T_e - T_i(t)) dt - \delta Q_1$$

Hypothèse: on suppose la capacité thermique de l'air et des parois intérieures du frigo négligeable devant celle de la nourriture, et on assimile la capacité thermique massique de la nourriture à celle de l'eau.

$$\text{donc, } dU = m c dT_i \quad \text{donc} \quad \delta Q_1 = \alpha (T_e - T_i(t)) dt - m c dT_i$$

$$\Rightarrow r SW_{P_2} + \left(1 - \frac{T_e}{T_i}\right) (\alpha (T_e - T_i) dt - m c dT_i) = 0$$

$$\Rightarrow m c \frac{(T_i - T_e)}{T_i} \frac{dT_i}{dt} + \alpha \frac{(T_e - T_i)^2}{T_i} = r \frac{SW_{P_2}}{dt} = r P_{e2}$$

$$\Rightarrow m c dT_i = \frac{r P_{e2} T_i}{T_i - T_e} + \alpha (T_i - T_e) dt$$

$$\Rightarrow \frac{m c dT_i (T_i - T_e)}{r P_{e2} T_i + \alpha (T_i - T_e)^2} = dt$$

On intègre ensuite entre l'instant  $t=0$ , avec  $T_i(t=0) = T_e$ , et l'instant  $t_f$ , avec  $T_i(t=t_f) = T_g$ :

$$t_f = \int_{T_e}^{T_g} \frac{m c (T_i - T_e)}{r P_{e2} T_i + \alpha (T_i - T_e)^2} dT_i = \underline{\underline{4,3 \cdot 10^3 \text{ s}}}$$

Seulement 7 minutes pour refroidir l'intérieur du frigo, c'est très peu! Cela vient principalement du fait qu'on a considéré que le fonctionnement était réversible, ce qui est très loin de la réalité.

Avec la réversibilité, on a un coefficient de performance (ou efficacité):

$$\eta = \frac{Q_1}{W_P} = \frac{T_i}{T_e - T_i} = 16 \quad \text{en régime permanent (et encore plus pendant le refroidissement où } T_i \text{ est plus proche de } T_e).$$

Pour un réfrigérateur réel, le COP est plutôt de l'ordre de 2! Ça augmente beaucoup.

Si on raisonne avec un COP fixé  $\eta$ :

$$\text{Régime permanent: } \eta = \frac{Q_1}{W_P} = \frac{P_1}{r P_{e1}} = \frac{P_2}{r P_{e2}} = \alpha \frac{(T_e - T_g)}{r P_{e2}} \Rightarrow \alpha = \frac{r \eta P_{e2}}{T_e - T_g}$$

$$\text{Reproduction: } dU_{\text{aliment}} = m c dT_i = \delta Q_2 + \delta Q_1 = \delta Q_2 - \eta \frac{\delta Q_2}{\eta r P_{e2}}$$

$$\Rightarrow \int_{T_e}^{T_g} \frac{m c dT_i}{\alpha (T_e - T_i) - \eta r P_{e2}} = \int_0^{t_f} dt \Rightarrow t_g = -\frac{m c}{\alpha} \ln \left(1 - \frac{\alpha (T_e - T_g)}{\eta r P_{e2}}\right)$$

$$\Rightarrow t_g = -\frac{m c (T_e - T_g)}{r \eta P_{e2}} \ln \left(1 - \frac{P_{e1}}{P_{e2}}\right)$$

Avec  $\eta = 2,5$ , on trouve  $t_g \approx 6 \cdot 10^3 \text{ s} \approx \underline{\underline{1 \text{ h } 40 \text{ min}}}$ , ce qui est plus raisonnable.

Par ailleurs, si négliger la capacité thermique de l'air est une très

bonne approximation (avec  $V = 200 \text{ L}$  d'air par exemple,  $C_{V, \text{air}} \approx$  gaz parfait diatomique,  $C_V = \frac{5}{2} n R = \frac{5}{2} \frac{P V}{T} = \frac{5}{2} \frac{10^5 \cdot 0,2}{2} \sim 10^5 \text{ J.K}^{-1} \ll m c = 50 \cdot 4,185 \approx 2 \cdot 10^5 \text{ J.K}^{-1}$ ),

il n'est pas certain que l'effet des parois intérieures du frigo soit complètement négligeable. Les prendre en compte augmenteraient aussi  $t_g$ .