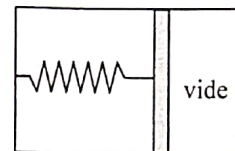
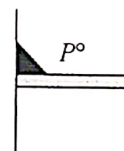


## THERMODYNAMIQUE (révision)

1. Le ressort a une longueur à vide nulle et sa constante de raideur est notée  $k$ . Le compartiment fermé par un piston mobile sans frottement est rempli d'un gaz parfait. L'état initial est caractérisé par  $P^0$ ,  $V^0$ ,  $T^0$ . L'extérieur est vide. On chauffe le gaz jusqu'à ce que le volume ait doublé. Déterminer l'énergie reçue sous forme thermique par le gaz (on suppose que sa capacité thermique est indépendante de la température).



2. Les parois sont isolantes. Le récipient contient une mole d'un gaz parfait ( $P_1$ ,  $T_1$ ,  $V_1$ ).  $P_1$  est plus élevée que la pression extérieure constante  $P^0$ . Une cale amovible empêche le piston de bouger. On enlève la cale. Déterminer l'état final et la variation d'entropie du gaz et l'entropie créée.



3. Calculer le rendement d'un cycle réversible comportant deux transformations adiabatiques et deux isobares (pressions  $P_1$  et  $P_2$  avec  $P_1 < P_2$ ) : cycle de Joule.
4. Une machine thermique fonctionne en utilisant comme « sources de chaleur » un système thermostaté à la température  $T_2 = 20^\circ\text{C}$  et une tonne d'eau initialement à  $100^\circ\text{C}$  (liquide). Quel est le travail moteur maximal fourni par la machine jusqu'à son arrêt ? Quel est le rendement global ?  
**Indications :** On tiendra compte de la variation de température de l'eau. On pourra utiliser ici la formulation des principes associée à une transformation élémentaire et, éventuellement, considérer que les échanges énergétiques pour chaque cycle de la machine sont suffisamment faibles pour être considérés comme élémentaires.
5. Sous une pression de 1 atmosphère, on mélange dans un récipient adiabatique une masse  $M = 1\text{ kg}$  d'eau liquide à  $20^\circ\text{C}$  et une masse  $m$  de glace à  $0^\circ\text{C}$ . Calculer la variation d'entropie entre l'état initial et l'état final en discutant suivant les valeurs de  $m$ .  
 On donne l'enthalpie de fusion de la glace à  $0^\circ\text{C}$  :  $L_f = 336\text{ kJ.kg}^{-1}$  et la capacité thermique de l'eau liquide :

$$c_{\text{liq}} = 4,185\text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}.$$

A.N.  $m = 500\text{ g}$  puis  $m = 200\text{ g}$

# Exercices de révision de thermodynamique : Indications/Résultats.

1. **Remarque préliminaire.** La force exercée par le ressort est proportionnelle à sa longueur donc au volume du gaz. Le piston n'est soumis qu'à la force de pression du gaz et à la force du ressort. Ces forces doivent alors avoir le même module

à l'équilibre du piston. La pression est donc proportionnelle au volume du gaz.  $P = P^0 \frac{V}{V^0}$ .

**Température finale :** Si le volume double, la pression doit aussi doubler donc la température doit (d'après la loi des gaz parfaits) quadrupler.  $T_{\text{finale}} = 4T^0$ .

**Méthode 1 :** On applique le premier principe au système {gaz, ressort, piston}. On néglige les capacités thermiques du ressort et du piston. On doit tenir compte, pour le ressort d'une énergie potentielle macroscopique

$$E_P = \frac{1}{2} kx^2 = \frac{1}{2} kx_0^2 \frac{x^2}{x_0^2} = \frac{1}{2} kx_0^2 \frac{V^2}{V^{02}} \text{ avec, pour l'état initial, } kx_0 = P^0 S \Rightarrow kx_0^2 = P^0 V^0 \text{ donc } E_P = \frac{1}{2} \frac{P^0}{V^0} V^2. \text{ Comme}$$

le système ne reçoit aucun travail extérieur (le vide ne travaille pas !), on écrit le premier principe sous la forme :

$$\Delta(U + E_P) = Q \text{ soit } C_V(T_f - T^0) + \frac{1}{2} \frac{P^0}{V^0}(V_f^2 - V^{02}) = Q \text{ d'où } Q = 3C_V T^0 + \frac{3}{2} P^0 V^0.$$

$$Q = 3 \left( C_V + \frac{1}{2} nR \right) T^0 = 3nRT^0 \left( \frac{1}{\gamma - 1} + \frac{1}{2} \right) = \frac{3}{2} nRT^0 \left( \frac{\gamma + 1}{\gamma - 1} \right)$$

**Méthode 2 :** On applique le premier principe au système {gaz, piston}. Pour ce système, le milieu extérieur est le ressort qui exerce une force  $-kx$  donc  $\Delta U = Q + W_{\text{ressort}}$ . En négligeant la capacité thermique du piston,

$$\Delta U = \Delta U_{\text{gaz}} = C_V(T_f - T^0) \text{ et le travail du ressort est } \int -kx dx = -\frac{1}{2} k(x_f^2 - x_0^2). \text{ Le premier principe prend donc}$$

la forme  $C_V(T_f - T^0) = Q - \frac{1}{2} k(x_f^2 - x_0^2)$ . La suite du calcul est identique à la méthode 1.

**Méthode 3 :** On applique le premier principe au gaz seul. Le travail extérieur est alors celui dû au piston et est de la forme  $W_{\text{piston}} = \int -P dV$ . Suite à faire...

**Remarque 1 :** Cet exercice est l'occasion de constater qu'il est indispensable de préciser, avant d'appliquer le premier principe, à quel système on veut l'appliquer car le bilan des actions extérieures est totalement différent.

**Remarque 2 :** Pour tenir compte des capacités thermiques du ressort et du piston, il suffit de rajouter à  $Q$  un terme  $(C_{\text{ressort}} + C_{\text{piston}})(T_f - T^0)$ .

2. On considère que le piston est de masse nulle. Il est alors cohérent de considérer que sa capacité thermique est nulle. On ne prendra alors en compte ni son énergie interne ni son énergie potentielle de pesanteur.

**Première étape : on détermine l'état final.**

Il est caractérisé par les 3 paramètres d'état :  $T$ ,  $P$  et  $V$  qui vont être déterminés par 3 équations :

i. Pour un gaz parfait, l'équation d'état :  $\frac{PV}{T} = \frac{P_1 V_1}{T_1} (= nR)$ . On suppose de plus qu'ici  $C_V$  est une constante.

ii. Condition d'équilibre mécanique final :  $P = P^0$ .

iii. Premier principe appliqué à l'ensemble {gaz, piston} pour lequel le travail des force extérieures correspond à celui de la pression extérieure.  $W = -P^0(V - V_1)$  donc  $(\Delta U) C_V(T - T_1) = -P^0(V - V_1)$ .

On obtient alors facilement  $T = T_1 \frac{C_V + nR \frac{P^0}{P_1}}{C_V + nR}$ .

**Remarque :** Pour tenir compte de la masse du piston, il aurait fallu remplacer les deux dernières équations par :

ii.  $P = P^0 + \frac{Mg}{S}$       iii.  $\Delta(U + E_{\text{macro}}) = (C_V + C_{\text{piston}})(T - T_1) + \frac{Mg}{S}(V - V_1) = -P^0(V - V_1)$

**Seconde étape : on calcule la variation d'entropie.** On ne se préoccupe pas de la transformation suivie (puisque  $S$  est une fonction d'état). L'identité thermodynamique valable pour tout corps homogène  $dU = T dS - P dV$  devient, pour un

gaz parfait où  $dU = C_V dT$  (traduisant la première loi de Joule),  $C_V dT = T dS - P dV$  c'est-à-dire

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{P}{T} dV = \frac{C_V}{T} dT + nR \frac{dV}{V} \text{ qui, par intégration ici immédiate, conduit à } \Delta S = C_V \ln \frac{T_f}{T_i} + nR \ln \frac{V_f}{V_i}.$$

**Variante :** avec l'identité thermodynamique relative à  $H$  :  $dH = T dS + V dP$  et, pour un gaz parfait  $dH = C_P dT$  on

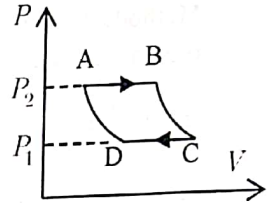
$$\text{arrive de même à } dS = C_P \frac{dT}{T} - \frac{V}{T} dP = C_P \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P} \text{ puis à } \Delta S = C_P \ln \frac{T_f}{T_i} - nR \ln \frac{P_f}{P_i}.$$

### 3. Première étape : visualiser le cycle, trouver son sens de parcours pour un moteur.

On veut que le travail reçu par le fluide soit négatif (pour que le fluide fournisse effectivement du travail à l'extérieur). Il faut donc que  $\oint -P dV < 0$  soit  $\oint P dV > 0$ . Or, sur le cycle,  $dV$

est négatif ou positif suivant que  $V$  croît ou décroît. Il faut que les termes positifs l'emportent donc que  $P$  soit grande lorsque  $V$  croît. Cela justifie le sens dessiné où  $V$  croît de A à B.

Il faut refaire le raisonnement détaillé à chaque fois : une phrase telle que « On veut un cycle moteur donc le cycle doit être décrit dans le sens horaire » n'est pas acceptable. Elle ressemble trop à un coup de bluff !



**Deuxième étape : simplifier l'expression du rendement avant tout calcul d'échange énergétique.**

Le rendement d'un moteur est  $\eta = \frac{\text{utile}}{\text{coûteux}}$ . Ici utile =  $-W$  et coûteux =  $Q_{\text{source chaude}}$ . Or, pour ce cycle, c'est entre

A et B que le système prend de l'énergie à la source chaude car plus on est en haut et à droite dans le diagramme  $P(V)$ , plus la température est élevée ( $T$  est proportionnelle à  $PV$ ).

$$\eta = \frac{-W}{Q_{AB}} \text{ et pour le cycle } \Delta U = 0 = W + Q_{AB} + Q_{CD} \text{ donc } \eta = \frac{Q_{AB} + Q_{CD}}{Q_{AB}} = 1 + \frac{Q_{CD}}{Q_{AB}}.$$

**Troisième étape : exprimer les deux seuls échanges thermiques utiles.**

Pour les isobares  $Q_{AB} = \Delta H = C_P (T_B - T_A)$  et  $Q_{CD} = C_P (T_D - T_C)$  donc  $\eta = 1 - \frac{T_C - T_D}{T_B - T_A}$ .

Pour les adiabatiques supposées réversibles la loi de Laplace  $P^{1-\gamma} T^\gamma = C^{te}$  nous apprend que  $\frac{T_B}{T_C} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = \frac{T_A}{T_D}$ . On

obtient alors  $\eta = 1 - \left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$ . Plus le rapport de compression  $\frac{P_2}{P_1}$  est grand, plus le rendement est proche de 1.

### 4. Étape 1 : Caractériser l'état final. On note $T_1$ (variable) la température de l'eau chaude et $T_1^0$ sa valeur initiale.

Pour un moteur, la source chaude fournit de l'énergie donc se refroidit. Tant que la source chaude est plus chaude que la froide, on peut faire fonctionner un moteur ditherme entre les deux et donc fournir encore du travail. On a donc atteint le travail maximal possible seulement si l'eau initialement chaude a été refroidie jusqu'à  $T_{1 \text{ finale}} = T_2 = 20^\circ\text{C}$ .

**Étape 2 : Application des principes de la thermodynamique (au fluide caloporteur, sur des cycles).**

Pour chaque cycle, considéré comme élémentaire,  $0 = dS \geq \frac{\delta Q_2}{T_2} + \frac{\delta Q_1}{T_1}$ . Or  $\delta Q_1$ , cédée par l'eau chaude entraîne

d'après le premier principe une variation de sa température telle que  $\delta Q_1 = -C dT_1$ , donc  $0 \geq \frac{\delta Q_2}{T_2} - \frac{C dT_1}{T_1}$  c'est-à-dire

$$\delta Q_2 \leq CT_2 \frac{dT_1}{T_1} \text{ d'où } Q_2 \leq CT_2 \ln \frac{T_{1 \text{ finale}}}{T_1^0}. \text{ D'autre part, } \delta Q_1 = -C dT_1 \Rightarrow Q_1 = -C(T_{1 \text{ finale}} - T_1^0). \text{ Par ailleurs, le}$$

premier principe  $0 = \Delta U = W + Q_1 + Q_2$  conduit à  $-W = Q_1 + Q_2 \leq CT_2 \ln \frac{T_{1 \text{ finale}}}{T_1^0} - C(T_{1 \text{ finale}} - T_1^0)$ . Le travail récupérable  $-W$  est maximal pour l'égalité (fonctionnement réversible, surprise !).

$$(-W)_{\text{max}} = C \left[ T_2 \ln \frac{T_2}{T_1^0} - (T_2 - T_1^0) \right]$$

$$\eta_{\text{max}} = \frac{(-W)_{\text{max}}}{Q_1} = \left[ 1 - \frac{T_2}{T_1^0 - T_2} \ln \frac{T_1^0}{T_2} \right] = 11,6 \%. \text{ Médiocre!}$$



5. À pression constante le premier principe appliqué à l'ensemble eau-liquide glace s'écrit  $\Delta H = Q$ . Le caractère adiabatique de la transformation permet donc d'écrire  $H_{\text{final}} = H_{\text{init}}$ . On prend comme état de référence le liquide à  $0^\circ\text{C}$  (soit  $T^\circ$  en K), d'enthalpie et entropie massiques  $h_0$  et  $s_0$ . Alors l'enthalpie et l'entropie massiques de la glace à  $0^\circ\text{C}$  sont

$$h_0 - L_f \text{ et } s_0 - \frac{L_f}{T^\circ}, \text{ et celles de l'eau liquide à température } t \text{ (en } ^\circ\text{C}) \text{ sont } h_0 + c_{\text{liq}} t \text{ et } s_0 + c_{\text{liq}} \log \frac{T^\circ + t}{T^\circ}.$$

On envisage deux possibilités pour l'état final :

- (i) Il reste une masse  $x$  de glace. Alors nécessairement la présence des deux phases impose que la température soit  $0^\circ\text{C}$ .

L'équation  $H_{\text{final}} = H_{\text{init}}$  s'écrit (par extensivité de  $H$ ) :

$$x(h_0 - L_f) + (M + m - x)h_0 = m(h_0 - L_f) + M(h_0 + 20c_{\text{liq}}) \text{ c'est-à-dire } -xL_f = -mL_f + 20Mc_{\text{liq}}.$$

La variation d'entropie est  $S_{\text{final}} - S_{\text{init}} = x\left(s_0 - \frac{L_f}{T^\circ}\right) + (M + m - x)s_0 - m\left(s_0 - \frac{L_f}{T^\circ}\right) - M\left(s_0 + c_{\text{liq}} \log \frac{T^\circ + 20}{T^\circ}\right)$

$$\text{soit } S_{\text{final}} - S_{\text{init}} = (m - x)\frac{L_f}{T^\circ} - Mc_{\text{liq}} \log \frac{T^\circ + 20}{T^\circ}.$$

- (ii) Toute la glace a fondu. L'eau est liquide et doit être à une température  $t \geq 0^\circ\text{C}$ . L'équation  $H_{\text{final}} = H_{\text{init}}$  s'écrit :

$$(M + m)(h_0 + c_{\text{liq}} t) = m(h_0 - L_f) + M(h_0 + 20c_{\text{liq}}) \text{ soit } (M + m)c_{\text{liq}} t = -mL_f + 20Mc_{\text{liq}}.$$

La variation d'entropie est  $S_{\text{final}} - S_{\text{init}} = (M + m)\left(s_0 + c_{\text{liq}} \log \frac{T^\circ + t}{T^\circ}\right) - m\left(s_0 - \frac{L_f}{T^\circ}\right) - M\left(s_0 + c_{\text{liq}} \log \frac{T^\circ + 20}{T^\circ}\right)$

$$\text{soit } S_{\text{final}} - S_{\text{init}} = (M + m)c_{\text{liq}} \log \frac{T^\circ + t}{T^\circ} + m\frac{L_f}{T^\circ} - M\left(c_{\text{liq}} \log \frac{T^\circ + 20}{T^\circ}\right).$$

AN

	$m = 500 \text{ g}$	$m = 200 \text{ g}$
Cas (i)	$x = 251 \text{ g} \quad \Delta S = 10,7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$x = -49 \text{ g} \quad \text{résultat absurde}$
Cas (ii)	$t = -13,4^\circ\text{C} \quad \text{résultat incohérent}$	$t = 3,3^\circ\text{C} \quad \Delta S = 10,3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Pour chaque situation initiale, un seul état final est possible.

Le système étant thermiquement isolé et en évolution irréversible, la variation d'entropie est positive.