

Thermodynamique phénoménologique

Dans cette police sont écrits les raisonnements menés et autres remarques sur les méthodes employées pour trouver les réponses aux questions posées. C'est à dire à l'oral mais à ne pas écrire en DS.

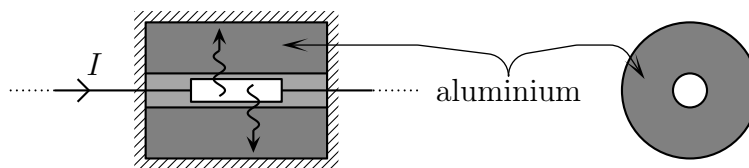
✳ Exercice 1

1. Normalement la notation $[a]$ signifie « dimension » de a et non « unité » de a . C'est la raison pour laquelle afin de ne pas confondre la dimension de temps T et la température T , nous avons mis les unités entre parenthèses.

Comme $[c] = (\text{J}) \cdot (\text{K})^{-1} \cdot (\text{kg})^{-1} = [a T^3] = [a] \cdot (\text{T})^3$ nous trouvons $[a] = (\text{J}) \cdot (\text{K})^{-4} \cdot (\text{kg})^{-1}$.

Nous avons : $a = \frac{C_m}{M} = \frac{12 \pi^4 R}{5 M \theta^3} = 918,1755 \times 10^{-6} \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-4}$.

2. Analyse physique. La situation est très simple : un bloc d'aluminium est chauffé par une résistance. Ce signifie que, pour un cas idéal, toute l'énergie cédée par le résistor est récupérée par le bloc de métal qui n'en perd « pas une miette ». C'est la raison pour laquelle nous pouvons penser que le résistor se trouve dans une cavité du bloc et que le bloc est lui même calorifugé. Les grandeurs pertinentes sont T_i et T_f pour les contraintes, R et I pour le chauffage, m pour l'extensivité et a pour décrire le comportement thermique. La température atmosphérique n'interviendra pas puisque le dispositif est thermiquement isolé.



Analyse technique. Ici nous sommes devant une alternative : soit nous étudions uniquement le bloc d'aluminium, soit nous étudions l'ensemble { résistor + aluminium }.

► **Raisonnement en ne considérant que le bloc d'aluminium.** Analyse technique. Ici il n'y a qu'une seule grandeur de description : la température T du bloc d'aluminium. Étant donné que le chauffage concerne un solide, il est plus que douteux que la transformation soit quasistatique.

$$\boxed{\text{alu : } m = 36 \text{ g à } T_i = 30 \text{ K}} \xrightarrow[\text{quasistat, rév}]{\substack{W = 0, Q \neq 0 \\ \text{isoV, monoT?}}} \boxed{\text{alu : } m = 36 \text{ g à } T_f = 45 \text{ K}}$$

Le premier principe sur le système { aluminium } entre l'état initial caractérisé par $T_i = 30 \text{ K}$ et l'état final caractérisé par $T_f = 45 \text{ K}$ s'écrit $\Delta U = W + Q$. Or l'aluminium ne reçoit aucun travail mais seulement le transfert thermique dû à l'effet JOULE de la part de la résistance.

Comme l'intégralité de l'énergie perdue par effet JOULE sert à chauffer l'aluminium et non la résistance (car cette dernière est de capacité thermique négligeable d'après les hypothèses), nous arrivons à $\Delta U = R I^2 \Delta t$.

☞ Remarque. Même si l'hypothèse « capacité thermique du résistor négligeable » n'avait pas été faite, il n'aurait pas fallu hésiter à la rajouter, au moins pour une première approximation.

► **Raisonnement en ne considérant l'ensemble { aluminium + résistance }.** Cette fois le système est calorifugé, ce qui change un peu l'analyse.

$$\boxed{\begin{array}{l} \text{alu : } m = 36 \text{ g à } T_i = 30 \text{ K} \\ \text{résistor : } m' \text{ à } T_i = 30 \text{ K} \end{array}} \xrightarrow[\text{quasistat, rév}]{\substack{W' \neq 0, Q' = 0 \\ \text{isoV}}} \boxed{\begin{array}{l} \text{alu : } m = 36 \text{ g à } T_f = 45 \text{ K} \\ \text{résistor : } m' \text{ à } T_f = 45 \text{ K} \end{array}}$$

Le premier principe sur le système { aluminium + résistance } entre l'état initial caractérisé par $T_i = 30 \text{ K}$ et l'état final caractérisé par $T_f = 45 \text{ K}$ s'écrit $\Delta U + \Delta U_R = W' + Q'$ où ΔU_R est la variation d'énergie interne de la résistance.

Si l'aluminium ne reçoit aucun travail, ce n'est pas le cas de la résistance qui reçoit l'énergie $R I^2 \Delta t$ qu'il faut donc compter dans W' .

En revanche, ce système ne reçoit aucun transfert thermique de la part de l'extérieur et ainsi $Q' = 0$.

Comme la capacité thermique de la résistance est négligeable, cela signifie que $\Delta U_R = 0$ et ainsi nous retrouvons bien $\Delta U = R I^2 \Delta t$.

☞ *Remarque.* Peu importe la démarche choisie, le résultat est le même à chaque fois (ouf). En revanche il est important de préciser explicitement le système car l'énergie $R I^2 \Delta t$ est une fois prise en compte en tant que transfert thermique et une autre fois en tant que travail d'une force électrique.

[3.] *Pour déterminer la durée de chauffage, il suffit de trouver l'énergie nécessaire au chauffage puisque la question précédente a montré que la variation d'énergie interne était proportionnelle à la durée. L'avantage c'est que l'énergie interne est une fonction d'état donc nous pouvons oublier jusqu'à l'existence même du résistor.*

Pour le bloc d'aluminium, pour une variation élémentaire, nous avons $dU = m c dT = m a T^3 dT$.

Pour une transformation non élémentaire, il suffit de sommer les contributions élémentaires :

$$\Delta U = \int_{T_i}^{T_f} m a T^3 dT = \frac{m a}{4} (T_f^4 - T_i^4) \quad \rightsquigarrow \quad \Delta t = \frac{m a (T_f^4 - T_i^4)}{4 R I^2} = \underline{27,7700 \text{ s}}$$

REMARQUE

Cette durée nous incite à dire que la transformation n'est effectivement pas quasistatique. Pour en être sûr il faut comparer cette durée à la durée caractéristique de diffusion thermique du cuivre (cf. cours de diffusion).

Avec $\lambda = 215 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ nous avons $\tau = \frac{\lambda}{\rho c} L^2$.

Pour estimer L , nous pouvons prendre $V^{1/3}$, ce qui donne : $\tau_{\text{diff}} = \frac{\rho c L^2}{\lambda} = 0,17 \text{ s}$ avec $T = 30 \text{ K}$ et $\rho = 2700 \text{ kg.m}^{-3}$.

Vu que $\tau_{\text{diff}} \ll \Delta t$ nous pouvons dire que la transformation, finalement, **est** quasistatique : une durée « courte » à l'échelle humaine peut parfois être grande pour certains dispositifs. La preuve.

[4.] *Analyse technique.* Comme il s'agit de calculer une variation de fonction d'état, nous avons le choix entre l'utilisation de l'identité thermodynamique ou le calcul sur un chemin fictif réversible. La deuxième méthode entraînant quelques confusions, nous utiliserons la première.

L'identité thermodynamique s'écrit pour un corps pur : $dS = \frac{dH}{T} - \frac{V}{T} dP$.

Or ici $P = C^{\text{te}}$ ce qui donne $dS = \frac{dH}{T}$ soit, puisque, pour un corps condensé, $U \simeq H$:

$$dS = \frac{dU}{T} = m a T^2 dT \quad \rightsquigarrow \quad \Delta S = \frac{m a (T_f^3 - T_i^3)}{3}$$

REMARQUE

Il n'est pas possible de déterminer ni l'entropie créée dans le bloc d'aluminium ni l'entropie échangée avec la résistance car nous ne connaissons pas la température à la surface du bloc d'aluminium (non contact avec un thermostat et transformation *a priori* non réversible).

En revanche, comme l'ensemble { aluminium + résistance } est thermiquement isolé, nous avons $\Delta S_{\text{tot}} = S_{\text{ech}} + S_{\text{créé}} = 0 + S_{\text{créé}}$ et comme $\Delta S_{\text{tot}} \stackrel{\text{ext}}{=} \Delta S + \Delta S_R = \Delta S + 0$ (capacité thermique négligeable de la résistance) nous arrivons à

$$\Delta S_{\text{tot}} = S_{\text{créé}} = \Delta S = \frac{m a (T_f^3 - T_i^3)}{3} > 0$$

Cela prouve que la transformation est irréversible du point de vue *global*.

✿ Exercice 2

Analyse physique. Ici l'exercice est théorique, l'analyse physique est donc réduite à son minimum. Ici, il faut juste regarder les informations dont nous disposons : « gaz parfait » (autrement dit $PV = nRT$), évolution polytropique $PV^k = C^{\text{te}}$ et réversible. Cette dernière information est de loin la plus importante car au delà de $\delta S_c = 0$, cela signifie qu'il y a un lien direct entre l'entropie et les transferts thermiques.

1. *Analyse technique. Étant donné ce qui précède, nous allons partir d'un bilan entropique infinitésimal et le travailler de manière à éliminer les grandeurs P et V grâce aux deux autres relations.*

Puisque la transformation est réversible, nous avons :

$$S = \delta S_e + \delta S_c = \delta S_e = \frac{\delta Q}{T} \quad \rightsquigarrow \quad \delta Q = T dS$$

De plus l'identité thermodynamique pour un corps pur homogène s'écrit $dS = \frac{dT}{T} + \frac{P}{T} dV$.

Comme il s'agit d'un gaz parfait, nous avons $dU = C_V dT = \frac{nR}{\gamma - 1} dT$.

De plus la transformation polytropique $PV^k = P_0 V_0^k$ peut s'écrire $TV^{k-1} = T_0 V_0^{k-1}$, ce qui donne

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

En remplaçant nous obtenons successivement :

$$\begin{aligned} dS &= \frac{C_V}{T} dT + \frac{P}{T} dV \\ &= \frac{nR}{\gamma - 1} \frac{dT}{T} + \frac{P}{T} \times \frac{-V}{k - 1} \frac{dT}{T} \stackrel{\text{polytrop}}{=} \frac{nR}{\gamma - 1} \frac{dT}{T} - \frac{P_0 V_0^k}{T V^k} \frac{V}{k - 1} \frac{dT}{T} \\ &= \frac{nR}{\gamma - 1} \frac{dT}{T} - \frac{P_0 V_0^k}{T V^{k-1}} \frac{1}{k - 1} \frac{dT}{T} \stackrel{\text{polytrop}}{=} \frac{nR}{\gamma - 1} \frac{dT}{T} - \frac{P_0 V_0^k}{T_0 V_0^{k-1}} \frac{1}{k - 1} \frac{dT}{T} \\ &= \frac{nR}{\gamma - 1} \frac{dT}{T} - \frac{P_0 V_0}{T_0} \frac{1}{k - 1} \frac{dT}{T} \stackrel{\text{GP}}{=} \frac{nR}{\gamma - 1} \frac{dT}{T} - \frac{nR}{k - 1} \frac{dT}{T} \end{aligned}$$

Et ainsi

$$\boxed{\delta Q = nR \left(\frac{1}{\gamma - 1} - \frac{1}{k - 1} \right) dT}$$

☞ *Remarque.* Rappelons que l'expression de l'entropie échangée est $\delta S_e = \frac{\delta Q}{T_{\text{surface}}}$ et qu'il n'y a que deux cas où la température de surface est connue : celui où le système considéré est en contact avec

un thermostat (auquel cas la température de surface vaut celle du thermostat) et celui où le système subit une transformation réversible (auquel cas la température de surface n'est autre que celle du système).

$$\boxed{2.} \rightarrow k = 0. \text{ Nous avons alors } \delta Q = n R \left(\frac{1}{\gamma - 1} - \frac{1}{-1} \right) dT = n R \frac{\gamma}{\gamma - 1} dT = C_P dT.$$

Nous avons donc $dH = C_P dT$ ce qui correspond à une transformation isobare, ce qui est confirmé par la transformation polytropique $P V^0 = C^{\text{te}}$ qui donne $P = C^{\text{te}}$.

$$\rightarrow k = 1. \text{ Nous avons alors } \delta Q = n R \left(\frac{1}{\gamma - 1} - \frac{1}{1 - 1} \right) dT.$$

La seule façon pour que ce terme ne soit pas infini, ce qui n'aurait aucun sens physique, c'est d'avoir $dT = 0$, *i.e.* une transformation isotherme.

C'est confirmé par la transformation polytropique $P V^1 = C^{\text{te}} = P V = n R T$ soit $T = C^{\text{te}}$.

$$\rightarrow k = \gamma. \text{ Nous a alors } \delta Q = n R \left(\frac{1}{\gamma - 1} - \frac{1}{\gamma - 1} \right) dT = 0.$$

Il s'agit d'une transformation adiabatique. C'est confirmé par la transformation polytropique $P V^\gamma = C^{\text{te}}$ qui correspond à la loi de Laplace, *i.e.* à une isentropique pour un gaz parfait.

Or cette isentropique étant réversible par hypothèse, il reste dans le bilan entropique $0 = \delta S_e + 0$ ce qui est bien caractéristique d'une transformation adiabatique.

$$\rightarrow k = \infty. \text{ Nous avons alors } \delta Q = n R \left(\frac{1}{\gamma - 1} - 0 \right) dT = \frac{n R}{\gamma - 1} dT = C_V dT.$$

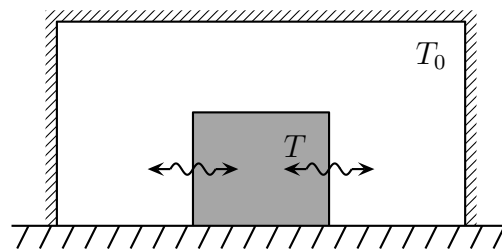
Il s'agit d'une transformation isochore.

C'est confirmé par la transformation polytropique $P V^\infty = C^{\text{te}}$ qui ne peut être vérifiée que si $V = C^{\text{te}}$.

✿ Exercice 3

Il s'agit d'un exercice très classique dans lequel la quasistaticité, ou du moins la décomposition en transformations élémentaires, entraîne la réversibilité.

1. (a) Analyse physique. Ici il ne se passe qu'une chose : un échange thermique entre un corps solide et un thermostat. Les grandeurs pertinentes seront donc m (pour l'extensivité du corps), c (pour son comportement thermique), T_i (condition initiale) et T_0 (« containte » du thermostat).



Analyse technique. Aucune difficulté ici puisque nous devons calculer la variation d'entropie d'un système précisé par l'énoncé. C'est une fonction d'état extensive, que du bonheur ! Pour le sous-système « thermostat », nous n'oublions pas qu'il subit toujours une transformation réversible et pour le sous-système « solide » nous utiliserons l'identité thermodynamique.

$$\boxed{\begin{array}{l} \text{corps : } m \text{ à } T_i \\ \text{thermostat : } T_0 \end{array}} \xrightarrow[\text{quasistat, rév}]{\begin{array}{l} W = 0, Q = 0 \\ \text{isoV} \end{array}} \boxed{\begin{array}{l} \text{corps : } m \text{ à } T_0 \\ \text{thermostat : } T_0 \end{array}}$$

L'entropie étant extensive, nous avons $\Delta S = \Delta S_{\text{sol}} + \Delta S_{\text{thst}}$.

Comme le thermostat est un thermostat (non ? si !) sa température ne varie pas, *i.e.* il subit une transformation réversible qui implique $\Delta S_{\text{thst}} = S_e = \frac{Q_{\text{thst}}}{T_0}$.

Comme $Q_{\text{thst}} = -Q_{\text{sol}}$ (ensemble thermiquement isolé : tout ce que perd l'un est récupéré par l'autre) et que $Q_{\text{sol}} = mc(T_0 - T_i)$ (1^{er} principe appliqué au solide) nous arrivons à $\Delta S_{\text{thst}} = \frac{mc(T_i - T_0)}{T_0}$.

Pour déterminer ΔS_{sol} , utilisons l'identité thermodynamique pour un corps pur homogène soit :

$$dS_{\text{sol}} = mc \frac{dT}{T} \quad \rightsquigarrow \quad \Delta S_{\text{sol}} = mc \ln \frac{T_0}{T_i}$$

En regroupant, nous trouvons finalement $\Delta S = mc \left(\ln \frac{T_0}{T_i} + \frac{T_i - T_0}{T_0} \right)$.

1. (b) Comme l'ensemble du système { solide + thermostat } est thermiquement isolé, nous avons $\Delta S_{\text{tot}} = 0 + S_{\text{créé}}$ ce qui signifie que nous **devons** avoir $\Delta S \geq 0$ caractérisant le degré d'irréversibilité de la transformation.

1. (c) Si T_i et T_0 sont très proches, nous peut faire un développement limité en écrivant $T_0 = T_i + \delta T$ et avec $\ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2}$ et $(1+x)^{-1} = 1 - x + x^2$ nous obtenons :

$$\begin{aligned} \Delta S &= mc \left(\ln \frac{T_i + \delta T}{T_i} - \frac{\delta T}{T_i + \delta T} \right) = mc \left[\ln \left(1 + \frac{\delta T}{T_i} \right) - \frac{\delta T}{T_i} \times \frac{1}{1 + \frac{\delta T}{T_i}} \right] \\ &\stackrel{\text{DL ordre 2}}{=} mc \left[\frac{\delta T}{T_i} - \frac{1}{2} \left(\frac{\delta T}{T_i} \right)^2 - \frac{\delta T}{T_i} \left(1 - \frac{\delta T}{T_i} + \left(\frac{\delta T}{T_i} \right)^2 \right) \right] \\ &= mc \left(\frac{1}{2} \left(\frac{\delta T}{T_i} \right)^2 + \text{terme ordre 3 négligeable} \right) \rightsquigarrow \Delta S = mc \frac{(\delta T)^2}{T_i^2} \end{aligned}$$

☞ *Remarque.* Nous avons bien $\Delta S = mc \frac{(\delta T)^2}{T_i^2} > 0$ ce qui montre le caractère irréversible de la transformation.

2. (a) La variation d'entropie de l'univers n'est autre que la variation de l'ensemble { corps + thermostat } puisque rien d'autre n'existe dans cet exercice.

Pour cela, nous allons simplement déterminer la variation d'entropie pour chaque étape et sommer le tout.

En remarquant que pour la tranformation n nous pouvons utiliser les résultats précédents avec $T_i \rightarrow T_n$ et $\delta T = \frac{T_f - T_i}{N}$ nous obtenons :

$$\Delta S_n = mc \frac{(T_f - T_i)^2}{N^2 T_n^2} \rightsquigarrow \Delta S = \sum_n \left(mc \frac{(T_f - T_i)^2}{N^2 T_n^2} \right)$$

2. (b) Notons T_{\min} la température la plus basse des deux températures T_i et T_f .

Nous avons alors $m c \frac{(T_f - T_i)^2}{N^2 T_n^2} \leq m c \frac{(T_f - T_i)^2}{N^2 T_{\min}^2}$ et ainsi :

$$\Delta S \leq \sum_n \left(m c \underbrace{\frac{(T_f - T_i)^2}{N^2 T_{\min}^2}}_{=C^{te}} \right) = N \times m c \frac{(T_f - T_i)^2}{N^2 T_{\min}^2} = m c \frac{(T_f - T_i)^2}{N T_{\min}^2}$$

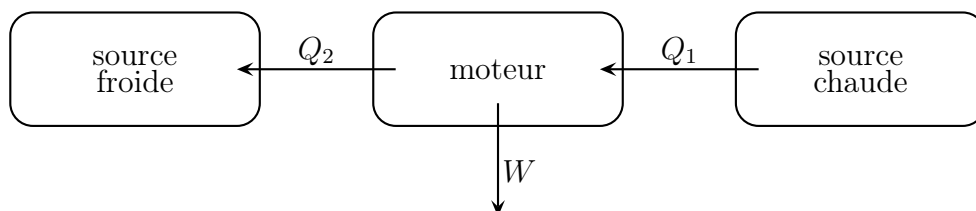
Nous pouvons alors constater que si $N \rightarrow \infty$ nous obtenons l'inégalité $\Delta S \leq 0$ et comme cette variation d'entropie correspond à de l'entropie créée (car le système { corps + thermostat } est thermiquement isolé) nous obtenons $0 \leq S_c \leq 0$ i.e. $S_c = 0$: la transformation tend à être réversible.

Nous pouvons prévoir ce résultat. En effet si la mise à l'équilibre thermique est fondamentalement irréversible entre deux corps de température différente (il suffit d'imaginer la transformation visualisée « à l'envers » pour s'en persuader il n'en est pas de même entre deux corps de température initiales si proches qu'elles en deviennent à la limite de l'indiscernable).

✿ Exercice 4

La difficulté de cet exercice tient essentiellement à la première question, c'est-à-dire à la détermination de l'état final. En effet, une fois cette étape réalisée, il sera très facile de procéder aux bilans énergétiques.

Analyse physique. Il s'agit d'un moteur thermique à fonctionnement réversible fonctionnant entre deux sources de températures variables. Bien que la température soit variable, il faut bien voir qu'en tant que source, elle est lentement variable, ce qui implique que nous pouvons considérer que l'évolution pour ces sources est, à l'instar des thermostats, réversible. Cela implique que l'ensemble { moteur + source } est à fonctionnement réversible. Les grandeurs pertinentes sont m_1, m_2 (pour l'extensivité) et T_1 et T_2 (pour les températures initiales).



1. Analyse technique. Nous cherchons une température. Pour cela nous pouvons faire soit un bilan énergétique soit utiliser le second principe de la thermodynamique. Ici le bilan énergétique semble difficile puisqu'il y a trois transferts énergétiques (Q_1, Q_2 et W) et que nous disposons que de deux lois pour elles trois (la somme est nulle et la température finale de 1 et 2 sont identiques). Si nous arrivons à faire un bilan entropique complet, cela pourrait nous donner la température car connaître la variation d'entropie d'une phase condensée c'est connaître sa variation de température. Et, ça tombe bien (!), nous savons des choses sur la réversibilité de la transformation. Le fait que le moteur fonctionne réversiblement nous apprend en plus deux choses (équivalentes) :

- que le rendement associé sera $\eta = 1 - \frac{T_{\text{froid}}}{T_{\text{chaud}}}$ (non utile ci-dessous)
- qu'il n'y a pas de création d'entropie dans le moteur.

moteur : état initial source ① : T_1 source ② : T_2	$\Delta U = 0, \Delta S = 0$ $W = 0, Q = 0$ quasistat, rév →	moteur : état initial (cycles) source ① : T_f source ② : T_f
---	--	--

Ici, étant donné que l'ensemble du dispositif { sources + moteur } est thermiquement isolé (les transferts thermiques se faisant uniquement à l'intérieur du système) nous avons $S_e = 0$.

Or, comme le moteur est réversible, nous avons $S_{c,mot} = 0$ et comme les sources sont considérées comme évoluant réversiblement (comme toutes les sources), nous obtenons :

Ainsi $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_{moteur} = 0$. Puisque le moteur fonctionne en cycles (sinon, ça ne serait pas un moteur) nous avons $\Delta S = 0$ et il reste $\Delta S_1 + \Delta S_2 = 0$.

Comme les sources 1 et 2 sont des corps condensés (liquide), cela donne, d'après l'identité thermodynamique d'un corps pur homogène :

$$dS_i = \frac{dU_i}{T_i} = m c \frac{dT_i}{T_i} \quad \rightsquigarrow \quad \Delta S_i = m_i c \ln \frac{T_f}{T_i}$$

Nous obtenons donc :

$$m_1 \ln \frac{T_f}{T_1} + m_2 \ln \frac{T_f}{T_2} = 0 \quad \rightsquigarrow \quad \boxed{T_f = T_1^{\frac{m_1}{m_1+m_2}} T_2^{\frac{m_2}{m_1+m_2}}}$$

☞ *Remarque.* en réécrivant T_f et en n'oubliant pas que $T_2 < T_1$, nous voyons bien que :

$$T_f = T_1 \times \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{m_2}{m_1+m_2}} < T_1 \quad \text{et} \quad T_f = T_2 \times \left(\frac{T_1}{T_2} \right)^{\frac{m_1}{m_1+m_2}} > T_2$$

ce qui est bien cohérent avec le fait que la source chaude réchauffe la froide.

[2.] En notant Q_1 le transfert thermique **fourni** par la source chaude (cf. schéma), le premier principe donne immédiatement :

$$\Delta U_1 = -Q_1 = m_1 c (T_f - T_1) \quad \rightsquigarrow \quad \boxed{Q_1 = m_1 c (T_1 - T_f) > 0}$$

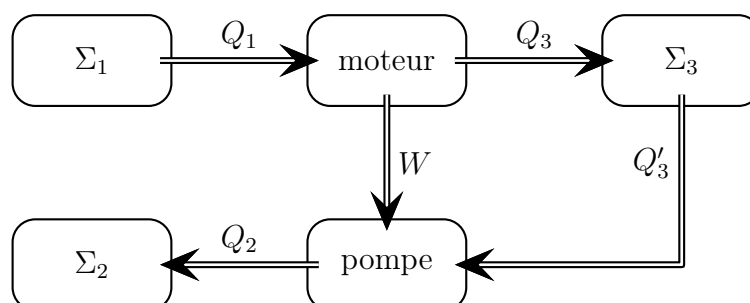
[3.] Nous trouvons de même $\boxed{Q_2 = m_2 c (T_f - T_2) > 0}$.

[4.] Le premier principe appliqué au seul moteur entre le début et la fin donne (attention aux notations et conventions) $\Delta U = -W + Q_1 - Q_2$ et ainsi le travail **fourni** vaut :

$$\boxed{W = m_2 c (T_2 - T_f) + m_1 c (T_1 - T_f)}$$

☛ Exercice 5

[1.] *Analyse physique.* Tout d'abord il est indispensable de faire un schéma propre représentant les différents acteurs et respectant les conventions de l'énoncé : toutes les grandeurs Q_1, Q_2, Q_3, Q'_3 et W sont positives. Nous pouvons alors voir que les grandeurs pertinentes sont T_1, T_2 et T_3 puisque ce sont les caractéristiques des différentes sources.



Analyse technique. Nous voyons 5 inconnus (les 5 transferts énergétiques). Toutefois, comme l'ensemble du dispositif est linéaire, elles sont toutes proportionnelles entre elles, ce qui fait qu'il n'y a en fait que 4 inconnus : les 4 rapports de proportionnalité avec une grandeur de référence. Nous choisirons W comme grandeur de référence car c'est la seule qui concerne les deux machines.

4 inconnues, il nous faut 4 lois : les bilans énergétiques des deux machines, ça fait 2. Mais nous pouvons écrire aussi les deux bilans entropiques car nous savons que les évolutions sont réversibles. Voilà ça fait 4, maintenant « yapuka ».

Notons aussi que puisqu'il s'agit de machines dithermes réversibles, nous pouvons directement écrire le rapport entre deux échanges énergétiques la concernant.

Le rendement d'un moteur réversible vaut $e = 1 - \frac{T_{\text{froid}}}{T_{\text{chaud}}}$, ce qui donne ici pour le moteur (et en faisant attention aux conventions) : $\frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{T_3}{T_2}$.

De même l'efficacité d'une pompe à chaleur réversible vaut

$$\eta = \frac{T_{\text{chaud}}}{T_{\text{chaud}} - T_{\text{froid}}} \rightsquigarrow \frac{Q_2}{W} = \frac{T_2}{T_2 - T_3}$$

Finalement, nous obtenons : $\left(\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_3}{T_1} \times \frac{T_2}{T_2 - T_3} \right)$.

☞ *Remarque.* nous serions arrivé au même résultat en écrivant les bilans énergétiques et entropiques de chaque machine :

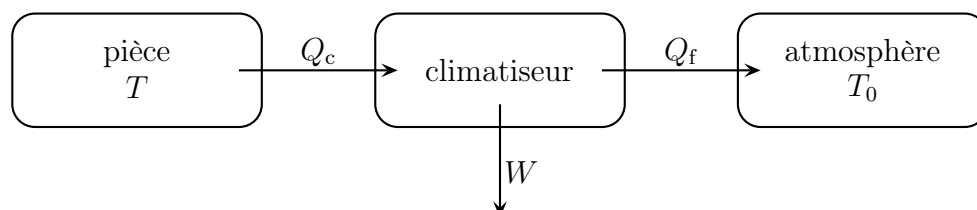
$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta U_{\text{moteur}}^{\text{cycle}} = 0 = -W + Q_1 + Q_3 \\ \Delta S_{\text{moteur}}^{\text{cycle}} = 0 = \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_3}{T_3} \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta U_{\text{pompe}}^{\text{cycle}} = 0 = W - Q_2 + Q'_3 \\ \Delta S_{\text{pompe}}^{\text{cycle}} = 0 = -\frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q'_3}{T_3} \end{array} \right.$$

[2.] Ce rapport représente l'efficacité générale de la machine puisque l'énergie Q_2 représente l'énergie intéressante, celle qui permet de réchauffer Σ_2 (en général une pièce dans une maison) et Q_1 représente l'énergie pour faire fonctionner l'ensemble (en général du carburant).

[3.] A.N. : $\left(\frac{Q_2}{Q_1} = 5,5 \right)$

✿ Exercice 6

Analyse physique. Il s'agit ici d'un « simple » climatiseur fonctionnant entre deux source. L'originalité est qu'une des deux sources est à température variable. Le bilan énergétique sera donc à réaliser avec précaution. Les grandeurs pertinentes sont ici : les températures initiale T_1 et finale T_2 de la pièce ainsi que la température T_0 de l'atmosphère, la puissance \mathcal{P} et la durée de fonctionnement Δt du climatiseur.



[1.] *Analyse technique.* Connaissant l'énergie mise en jeu par le moteur il ne reste qu'à trouver l'énergie perdue par la pièce. Mais comme sa température varie, il va falloir faire un bilan élémentaire, sur chaque cycle et sommer le tout.

Comme le climatiseur décrit des cycles réversibles, son efficacité vaut $e = \frac{T_{\text{froid}}}{T_{\text{chaud}} - T_{\text{froid}}}$.

Ici la source chaude est l'extérieur de température constante T_0 alors que la source froide est la pièce de température T variable entre T_1 et T_2 .

Lorsque le moteur consomme l'énergie dE , il pompe l'énergie $e dE$ à la pièce dont la température varie alors de telle sorte que $e dE = -C dT$ (car $dT < 0$).

Cela donne :

$$-C dT = \frac{T}{T_0 - T} dE \quad \rightsquigarrow \quad dE = -C \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right) dT \quad \rightsquigarrow \quad E = -C T_0 \ln \frac{T_2}{T_1} + C (T_2 - T_1)$$

Et comme nous avons $E = \mathcal{P} \Delta t$ nous arrivons finalement à :

$$C = \frac{\mathcal{P} \Delta t}{T_0 \ln \frac{T_1}{T_2} + T_2 - T_1} = \underline{1,42663} \text{ MJ.K}^{-1}$$

☞ *Remarque.* Si nous avons fait l'approximation « température constante de la pièce », alors l'efficacité du climatiseur aurait été constant et nous aurions eu, en notant T' la température de la pièce :

$$-C dT = \frac{T'}{T_0 - T'} dE \quad \rightsquigarrow \quad -C (T_2 - T_1) = \frac{T'}{T_0 - T'} E$$

$$\text{Ce qui donne } C = -\frac{T' \times \mathcal{P} \Delta t}{(T_0 - T') (T_2 - T_1)} = \begin{cases} \underline{1,06200} \text{ MJ.K}^{-1} & \text{pour } T' = T_1 \\ \underline{2,16000} \text{ MJ.K}^{-1} & \text{pour } T' = T_2 \\ \underline{1,42800} \text{ MJ.K}^{-1} & \text{pour } T' = 297,5 \text{ K} \end{cases}$$

Nous pouvons constater que l'approximation selon laquelle la température est constante n'est pas absurde à condition de prendre une valeur moyenne de température. Les valeurs extrêmes, à cause de la forme de l'efficacité, font varier sa valeur entre le simple et le double.

[2.] Pour faire l'estimation, nous allons considérer que seul l'air de la pièce est refroidi.

Ce dernier peut tout à fait être assimilé à un gaz parfait diatomique de capacité calorifique massique à pression constante $c_P = \frac{7}{5} \frac{R}{M}$ où M est la masse molaire moyenne de l'air.

Nous arrivons à une masse d'air présente de $m_{\text{air}} = \frac{C}{c_P} = \underline{3,55445} \text{ t}$.

Comme le volume massique de l'air est d'environ 1 kg.m^{-3} , cela correspond, en comptant une hauteur sous plafond de 2,5 m, à une salle de 1420 m^3 , ce qui est plutôt grand (euphémisme!).

Cela signifie que nous ne pouvons pas considérer que seul l'air entrainé en compte dans le bilan thermique, soit parce que les objets, eux aussi, se refroidissent, soit parce qu'il y a des pertes thermiques.

☛ Exercice 7

[1.] L'équation d'état des GP lorsque la soupape se ferme s'écrit :

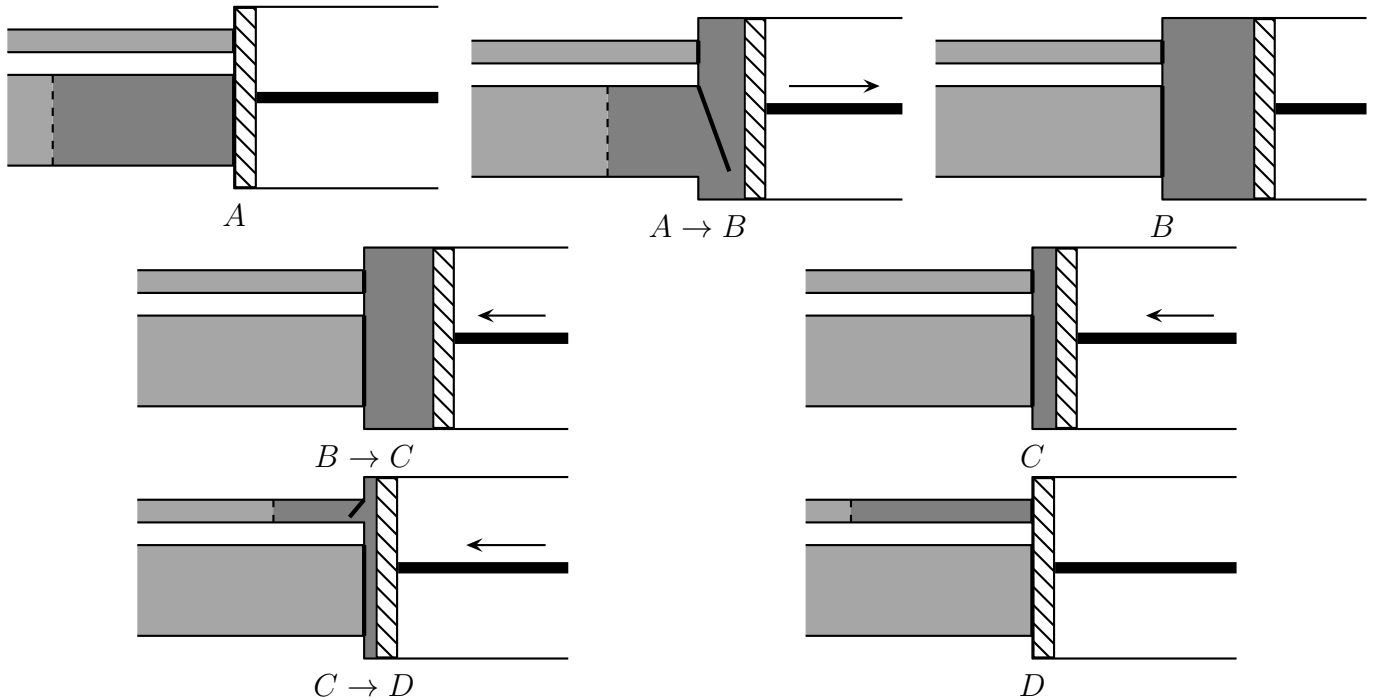
$$P_i V_B = n R T_i \quad \rightsquigarrow \quad n = \frac{P_i V_B}{R T_i} = \underline{8,01860} \times 10^{-2} \text{ mol}$$

À l'aide de la transformation polytropique $B \rightarrow C$, nous trouvons facilement que :

$$V_C = V_B \left(\frac{P_i}{P_f} \right)^{1/k} = \underline{0,340251} \text{ L} \quad \text{et} \quad T_f = T_i \left(\frac{P_i}{P_f} \right)^{(1-k)/k} = \underline{510,376} \text{ K}$$

2. La question est mal posée : travail fourni par qui ? travail reçu par qui ? Étant donné l'utilité du compresseur, nous prendrons comme « définition » le travail total reçu par le gaz. Cela inclut donc non seulement le travail fourni par le piston mais aussi le travail fourni par le reste du gaz contenu dans la canalisation qui « pousse » sur le système lors de l'admission (pensez à la détente de JOULE – THOMSON) et qui « résiste » lors de l'expulsion du système hors du cylindre.

Analyse physique. Il s'agit d'un dispositif à étapes, représentons-les. La partie grisée représente le système \mathcal{S} de gaz qui va être comprimé dans la chambre (C).



→ Calcul de W_{AB} . Le système \mathcal{S} choisi { gaz admis dans le cylindre } est homogène (même pression, température) en tout point, nous pouvons donc utiliser la formule $\delta W = -P_{\text{ext}} dV$.

Or ici, puisque le système ne change pas de volume (système gazeux à pression température constante), nous avons $dV = 0$ et ainsi $W_{AB} = 0$.

Ce résultat n'est pas surprenant : il n'y a pas besoin d'énergie pour déplacer le gaz de la canalisation au cylindre, ça se fait tout seul.

☞ Remarque. Si nous voulions modéliser l'aspect « frottement » du gaz qui passe par le petit trou de la valve, nous le ferions à l'aide d'une détente de JOULE – THOMSON.

→ Calcul de W_{BC} . Analyse technique. Il y a deux méthodes pour déterminer W : soit utiliser une formule « mécanique », soit faire un bilan énergétique. Malheureusement ici nous ne savons rien sur l'aspect thermique, nous devons donc utiliser une loi mécanique.

Comme la transformation est mécaniquement réversible, le gaz est tout le temps à l'équilibre, ce qui permet d'écrire le travail élémentaire reçu sous la forme $\delta W = -P_{\text{ext}} dV = -P dV$.

En sommant, cela donne :

$$W = - \int_{P_i}^{P_f} P dV = - \int_{P_i}^{P_f} \frac{P_i V_i^k}{V^k} dV = - \underbrace{P_i V_i^k}_{=P_f V_f^k} \left(\frac{V_f^{1-k} - V_i^{1-k}}{1-k} \right) = \frac{P_f V_f - P_i V_i}{k-1}$$

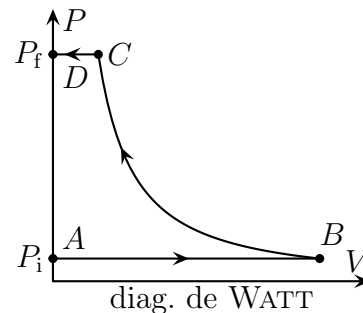
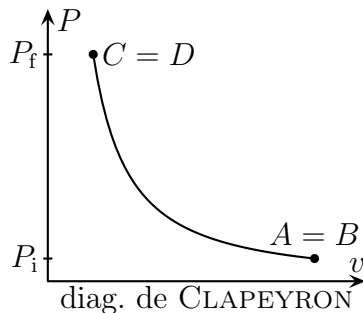
Et ainsi : $W = \frac{n R T_f - n R T_i}{k-1} = 467,503 \text{ J}$.

→ Calcul de W_{CD} . Comme pour la transformation CD , \mathcal{S} reste homogène (même pression, température) en tout point et donc dV ce qui donne $W_{CD} = 0$.

3. Voir ci dessous.



Attention ! Pour le diagramme de CLAPEYRON, le volume du gaz n'est jamais nul (cf. les schémas ci-dessus).

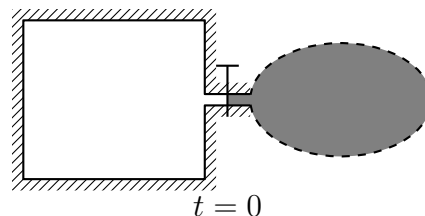


✿ Exercice 8

Analyse physique. Si de l'air rentre dans l'enceinte initialement vide, c'est parce que l'atmosphère le pousse à l'intérieur. Il faut comprendre par là que l'atmosphère va jouer un rôle non négligeable puisqu'il va faire bouger le système donc lui apporter de l'énergie. Cet apport d'énergie peut tout à fait se traduire par une variation de température et ce d'autant plus qu'il n'y a pas d'échange thermique avec l'intérieur de l'enceinte puisqu'elle est calorifugée ni en dehors puisque tout l'air présent (du système et de l'atmosphère) est à l'équilibre thermique. Les grandeurs pertinentes sont : P_0 , T_0 (caractéristique de l'atmosphère), V_0 (caractéristique de l'enceinte) et γ (comportement thermique du gaz).

Comme nous cherchons une température, l'homogénéité nous dit que le résultat ne dépendra que de T_0 et γ .

1. Raisonnons sur le système fermé constitué du gaz qui va rentrer dans le récipient et du récipient.



Le premier principe s'écrit alors $\Delta U = W + Q$.

Comme les parois adiabatiques et que nous pouvons considérer que les transferts thermique entre le gaz pas encore rentré et l'atmosphère sont négligeable, nous avons $Q = 0$.

De plus comme la pression à l'extérieur du système est parfaitement définie et uniforme (normal, c'est l'atmosphère), nous avons $\delta W = -P_{\text{ext}} dV = -P_0 dV$ (et $\delta W > 0$ car le volume diminue)

Ainsi $W = +P_0 V'$ où $dsV' = \frac{nRT_0}{P_0}$ est le volume d'air rentré.

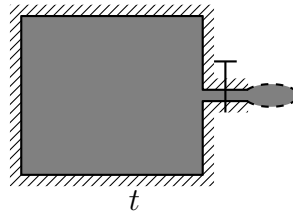
La variation d'énergie interne correspond uniquement à celle du gaz (le récipient ne change pas d'énergie) et ainsi, puisqu'il s'agit d'un gaz parfait : $\Delta U = n c_V (T_f - T_0)$.

Comme $c_V = \frac{R}{\gamma - 1}$, en remplaçant et en simplifiant, nous arrivons à $T_f = \gamma T_0$.

Remarque. si nous avons choisit comme système uniquement le gaz qui va rentrer (*i.e.* sans le récipient vide), il aurait été un peu plus délicat d'utiliser $\delta W = -P_{\text{ext}} dV$ car une partie du système aurait été soumise à la pression P_0 de l'atmosphère et une autre partie aurait été soumise à la pression P inconnue de la paroi du récipient.

2. *Analyse technique.* C'est un problème d'écoulement, la méthode est donc à adapter de celle de la démonstration de JOULE – THOMSON.

Considérons cette fois le système \mathcal{S} à t { récipient + gaz dans récipient + gaz qui va rentrer pendant dt } (voir ci-dessous).



Faisons un bilan énergétique :

→ à t , le système est constitué :

→ du récipient et du gaz contenu d'énergie totale $U(t)$ (c'est une définition de sous-système ouvert) ;

→ du petit volume de gaz qui va rentrer d'énergie $dn U_{e,m} V_m$ où dn est la quantité qui va rentrer et $U_{e,m}$ l'énergie interne molaire.

→ à $t + dt$, le système est constitué uniquement du récipient et du gaz contenu d'énergie totale $U(t + dt)$.

L'énergie reçue entre t et $t + dt$ vaut, comme pour la question précédente, « $P_0 V'$ » sauf qu'ici $V' = V_m dn$.

En rassemblant, cela donne :

$$U(t + dt) - U(t) - dn U_{e,m} = P_0 V_m dn \quad \rightsquigarrow \quad dU = (U_{e,m} + P_0 V_m) dn = H_{e,m} dn$$

Comme $H_{e,m}$ représente l'enthalpie molaire du gaz qui rentre et que celle-ci est constante, nous pouvons sommer et cela donne $U_f - U(0) = H_{e,m} \times n_{\text{tot}}$.

Or $U = n C_{V,m} T$ (gaz parfait) où n est la quantité de matière contenue dans le récipient et $H_{e,m} = C_{P,m} T_0$.

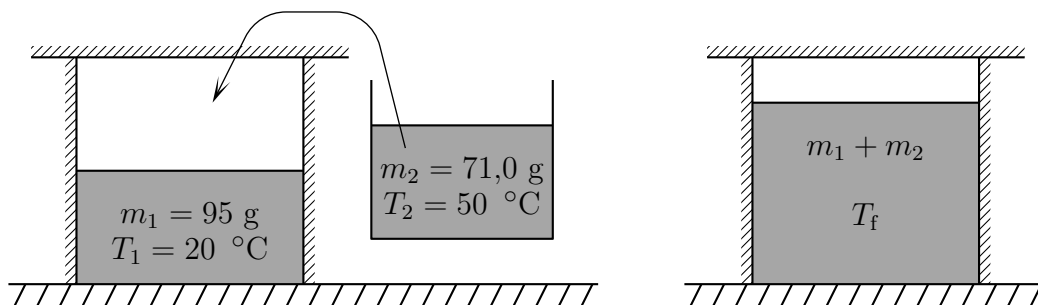
Nous obtenons ainsi $n_{\text{tot}} C_{V,m} T_f - 0 = C_{P,m} T_0 \times n_{\text{tot}}$ soit $T_f = \gamma T_0$.

☞ *Remarque.* nous retrouvons le même résultat qu'avec la première méthode, c'est heureux et normal.

✿ Exercice 9

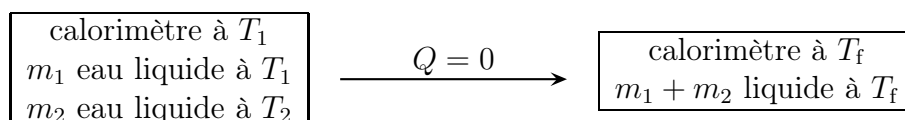
Il s'agit de calorimétrie, il ne va y avoir que des bilans thermiques.

1. Analyse physique. L'eau rajoutée va se refroidir alors que celle déjà présente va se réchauffer. Ici le calorimètre est idéal, il ne va pas intervenir dans l'évolution. Grandeurs pertinentes : m_1 , m_2 , T_1 , T_2 et c_ℓ .



Analyse technique. Nous allons utiliser choisir m et T pour décrire l'évolution. Choisissons comme système { toute l'eau + calorimètre }.

Le système évolue à pression constante. Comme la transformation a lieu dans un calorimètre, les échanges thermiques sont nuls et donc pour cette transformation : $\Delta H = Q_P = 0$.



Notons 0 le sous système { calorimètre }, 1 le sous système { eau initialement contenue dans le calorimètre } et 2 le sous système { eau rajoutée dans le calorimètre }.

Comme H est une fonction extensive, nous pouvons écrire $\Delta H = \Delta H_0 + \Delta H_1 + \Delta H_2$.

Constatons que les températures initiales de 1 et de 0 sont identiques, de même que les températures finales de l'ensemble (équilibre thermique de la fin).

De plus, parce que les trois sous-systèmes sont des phases condensées, nous avons :

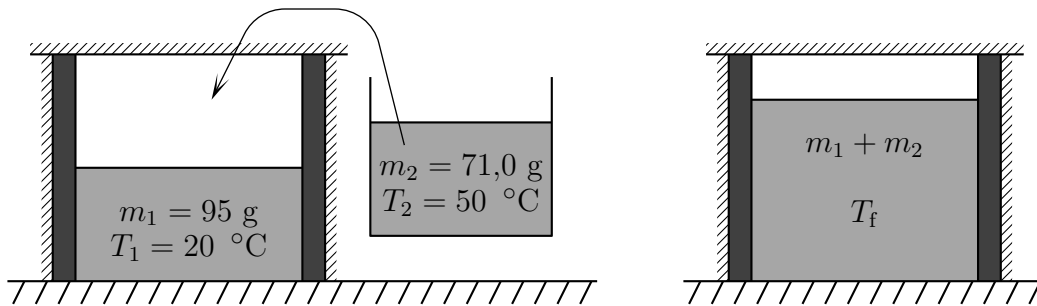
$$\Delta H_1 = m_1 c_e (T_f - T_1) ; \quad \Delta H_2 = m_2 c_e (T_f - T_2) \quad \text{et} \quad \Delta H_0 = C (T_f - T_1)$$

En négligeant la contribution de 0, donc en considérant ΔH_0 négligeable, *i.e.* que le calorimètre est idéal, nous obtenons :

$$m_1 c_e (T_f - T_1) + m_2 c_e (T_f - T_2) = 0 \quad \rightsquigarrow \quad T_f = \frac{m_2 T_2 + m_1 T_1}{m_1 + m_2}$$

Numériquement : $T_f = 32,83133 \text{ }^\circ\text{C}$.

2. Ici, la contribution calorimètre n'étant plus négligeable mais tout le reste est identique. Pour représenter le rôle du calorimètre, nous le dessinons en parois épaisses.

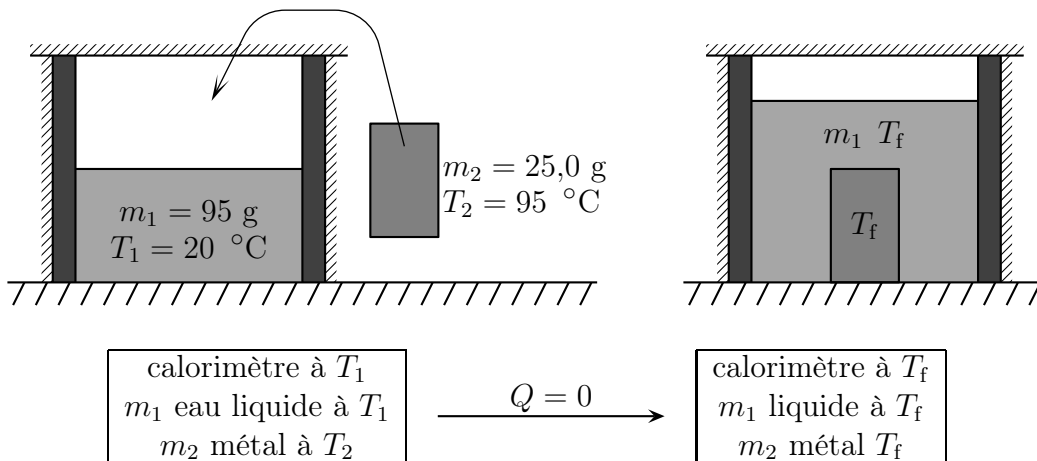


En reprenant la démarche précédente, nous arrivons à :

$$m_1 c_e (T_f - T_1) + m_2 c_e (T_f - T_2) + C (T_f - T_1) = 0 \quad \rightsquigarrow \quad C = m_2 c_e \frac{T_2 - T_f}{T_f - T_1} - m_1 c_e$$

La valeur en eau s'en déduit : $m_{\text{éq}} = \frac{C}{c_e} = m_2 \frac{T_2 - T_f}{T_f - T_1} - m_1 = 22,49558 \text{ g}$.

3. Nous pouvons utiliser le même raisonnement qu'à la question 1.



Les sous systèmes sont 0 : { calorimètre }, 1 : { eau initialement présente dans le calorimètre }, 2 : { métal }.

Nous avons alors :

$$\Delta H_0 = m_{\text{éq}} c_e (T_f - T_1) ; \quad \Delta H_1 = m_1 c_e (T_f - T_1) \quad \text{et} \quad \Delta H_2 = m c (T_f - T_2)$$

Comme $\Delta H = \Delta H_0 + \Delta H_1 + \Delta H_2 = Q_P = 0$ (transformation monobare adiabatique), nous arrivons finalement à :

$$c = \frac{(m_{\text{éq}} + m_1) c_e (T_f - T_1)}{m (T_2 - T_f)} = \underline{0,4446761 \text{ J.K}^{-1}.\text{g}^{-1}}$$

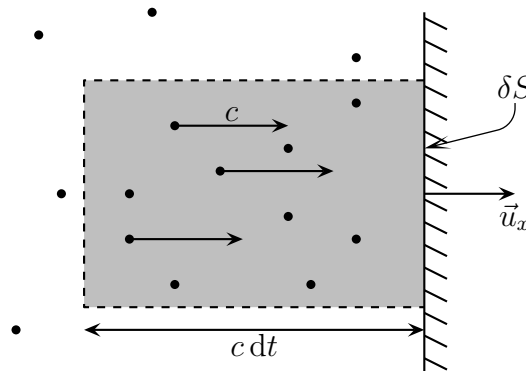
✿ Exercice 10

Il s'agit ici d'un exercice complètement analogue à la démonstration de cours sur la pression cinétique. Il se présente pas de difficulté particulière.

1. L'énergie étant une grandeur extensive, nous avons, avec N la quantité totale de photons :

$$U = N E \quad \rightsquigarrow \quad \boxed{U = n^* V E}$$

2. Les photons susceptibles de frapper la paroi sont dans un cylindre de section δS et de hauteur $c dt$ car ils peuvent parcourir, au maximum la distance $c dt$ pendant la durée dt .



Dans ce volume il y a un total de $\delta^2 N_{\text{tot}} = n^* d^2 V = n^* \delta S c dt$ photons mais seuls $\frac{1}{6}$ d'entre eux

ont la bonne vitesse, ce qui donne $\boxed{\delta^2 N = \frac{n^* \delta S c dt}{6}}$.

3. Chaque photon voit sa quantité de mouvement varier de :

$$\delta \vec{p}_{\text{photon}} = p_{\text{après}} - p_{\text{avant}} = -p \vec{u}_x - (+p \vec{u}_x) = -2 p \vec{u}_x$$

Et donc, pour le gaz qui va heurter la paroi : $d\vec{p}_{\text{gaz}} = \delta^2 N \times \delta \vec{p}_{\text{photon}}$.

Comme $\frac{d\vec{p}_{\text{gaz}}}{dt} = -P \delta S \vec{u}_x$, nous arrivons tout rassemblements faits à :

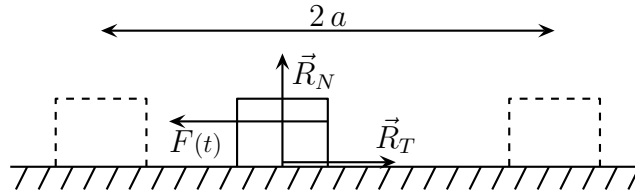
$$\boxed{P = \frac{n^* E}{3}} \quad \text{ou encore} \quad \boxed{P = \frac{U}{3V}}$$

4. Pour un gaz parfait, nous avons $P = \frac{1}{3} n^* m u^2$ où u^2 est la vitesse quadratique moyenne et

$U = N \times \frac{1}{2} m u^2$ ce qui donne $\boxed{P = \frac{2U}{3V}}$.

✿ Exercice 11

1. Analyse physique. Ici le mouvement est parfaitement connu puisque nous connaissons la position de la masse à chaque instant. C'est un mouvement dont nous devons distinguer les phases aller des phases retour car la force de frottement (solide!) est de sens différent. Les grandeurs pertinentes sont m (caractéristique de l'inertie de la masse), g (pour son poids), f pour le coefficient de frottement et a et ω comme caractéristiques du mouvement.



Analyse physique. Pour trouver une force, rien de tel qu'un bon PFD, surtout quand le mouvement est connu.

Raisonnons uniquement sur l'aller, i.e. pour $0 \leq t \leq \frac{\pi}{\omega}$.

Le mouvement se faisant vers la gauche ($\dot{x} = -a\omega \sin(\omega t) < 0$), la force de frottement sera vers la droite $\vec{R}_T = +R_T \vec{u}_x$.

Comme il s'agit d'un frottement solide nous avons $R_t = f R_N$ et comme le mouvement est horizontal, le PFD projeté sur \vec{u}_z ascendant donne $-mg + R_N = 0$ et ainsi $R_T = +fmg$.

Le PFD projeté cette fois sur \vec{u}_x donne $m\ddot{x}(t) = +fmg + F(t)$ et avec l'expression de $x(t)$ nous arrivons à $F(t) = -fmg - m\omega^2 \cos(\omega t)$.

Pour la phase retour nous trouvons, avec le même raisonnement : $F(t) = +fmg - m\omega^2 \cos(\omega t)$.

2. Le travail élémentaire fourni par la force $F(t)$ vaut $\delta W = F dx$.

Comme le travail est le même sur l'aller que sur le retour, nous pouvons dire que $W = 2 \int_a^{-a} F dx$.

Attention aux bornes d'intégration : à l'instant initial l'objet est bien en a et à l'instant final (après un aller seulement) il est en $-a$.

En remarquant que $F(t)$ s'écrit sous la forme $F = -fmg - m\omega^2 x$, nous trouvons

$$W = 4fmg a + 2m\omega^2 a^2$$

☞ Remarque. si nous avions voulu faire l'intégration sur le temps, nous aurions dû alors transformer dx en dt en écrivant $dx = -a\omega \sin(\omega t) dt$ et aurions pris pour bornes 0 et π/T (une demi-période).

3. Analyse physique. Le point de vue thermodynamique est un peu différent du point de vue mécanique puisqu'il s'intéresse à tous les types d'énergie. Il faut d'abord se poser la question de la température : nous savons qu'en frottant des choses entre elles elles s'échauffent, c'est-à-dire que leurs températures augmentent. Mais il s'agit d'un phénomène transitoire car, au bout d'un certain temps, les températures n'évoluent plus. Nous allons donc considérer cet état stationnaire.

Si nous faisons un bilan sur l'ensemble { pavé + table }, le premier principe s'écrit $\Delta U = Q + W$ où la seule force extérieure à prendre en compte dans W est la force $F(t)$ exercée par l'opérateur.

Or tant le pavé que la table ne change pas d'état thermodynamique (même température) cela donne $\Delta U = 0$ et il reste ainsi $W = -Q$.

De même le bilan entropique donne $\Delta S = S_e + S_c$ soit $S_c = -S_e$ et comme les échanges thermiques se font avec un thermostat, nous avons $S_e = \frac{Q}{T_0}$ et ainsi $S_c = \frac{4fmg a + 2m\omega^2 a^2}{T_0}$.

L'entropie créée est bien strictement positive ce qui montre l'irréversibilité du phénomène, ce qui tout ça fait normal étant donné la présence de frottements.

☞ *Remarque.* faire un bilan uniquement sur le pavé aurait été plus délicat car il aurait fallu tenir compte à la fois du travail fourni par l'expérimentateur et du travail fourni par la force de frottement exercée par la table. De même, pour faire un bilan pour une situation non stationnaire, il aurait fallu regarder au niveau mésoscopique la diffusion thermique et la création d'entropie que cela engendrait. Nous ferons ça un peu plus tard. ☺

✿ **Exercice 12**

Il s'agit là d'un exercice s'appuyant sur la méthode mise en œuvre dans la démonstration de la pression cinétique : il s'agit de faire un bilan local de molécules.

1. *Analyse physique.* Les molécules bougent dans seulement 6 sens (modèle simple), certaines sont donc susceptibles de passer par le petit trou. Pour cela, il faut qu'elles soient au bon endroit, c'est-à-dire pas trop loin.

Les molécules susceptibles de traverser la surface s pendant dt de ① vers ② sont celles qui à l'instant t sont contenues dans ① où la densité moléculaire vaut $\frac{N_1}{V}$, et qui possèdent un vecteur vitesse selon $+\vec{u}_x$ (cf. schéma de gauche ci-dessous).



Comme ces molécules ont toutes la même vitesse $v^* \vec{u}_x$, elles parcourent la distance $v^* dt$ parallèlement à \vec{u}_x pendant dt .

Celles qui peuvent franchir s doivent donc aussi être contenues dans le cylindre droit de section s et de hauteur $v^* dt$.

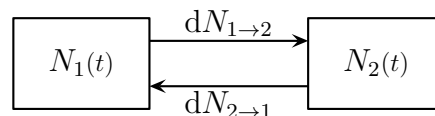
En définitive, les molécules qui conviennent représentent $\frac{1}{6}$ des molécules contenues dans le volume élémentaire $s v^* dt$, d'où :

$$dN_{1 \rightarrow 2} = \frac{1}{6} (s v^* dt) \frac{N_1}{V}$$

Le calcul de $dN_{2 \rightarrow 1}$ est analogue et s'appuie sur le schéma de droite ci-dessus. Nous obtenons :

$$dN_{2 \rightarrow 1} = \frac{1}{6} (s v^* dt) \frac{N_2}{V}$$

2. Entre les instants t et $t + dt$, $dN_{1 \rightarrow 2}$ molécules quittent le compartiment ① et $dN_{2 \rightarrow 1}$ y rentrent conformément au schéma ci-dessous.



De même $dN_{2 \rightarrow 1}$ molécules quittent le compartiment ② et $dN_{1 \rightarrow 2}$ y entrent. Nous obtenons donc immédiatement :

$$dN_1 = -dN_2 = -dN_{1 \rightarrow 2} + dN_{2 \rightarrow 1} = \frac{s v^*}{6 V} (N_2 - N_1) dt$$

En divisant par dt , nous obtenons le système différentiel recherché :

$$\boxed{\frac{dN_1(t)}{dt} = -\frac{dN_2(t)}{dt} = \frac{s v^*}{6V} (N_2(t) - N_1(t))}$$

3. Il s'agit maintenant de découpler les équations différentielles.

Avec $dN_1 = -dN_2$, le nombre total $N_1(t) + N_2(t)$ de molécules est constant, ce qui est normal puisqu'à aucun moment il n'y a de « perte » de molécules.

La situation à l'instant $t = 0$ où $N_1(0) = \mathcal{N}_A$ et $N_2(0) = 0$ nous donne la valeur de la constante et ainsi : $N_1(t) + N_2(t) = \mathcal{N}_A$.

En remplaçant $N_2(t)$ par $\mathcal{N}_A - N_1(t)$ dans l'expression de $\frac{dN_1(t)}{dt}$, nous obtenons l'équation différentielle du premier ordre dont est solution $N_1(t)$:

$$\frac{dN_1(t)}{dt} = \frac{s v^*}{6V} (\mathcal{N}_A - 2N_1(t))$$

En posant $\tau = \frac{3V}{s v^*}$, l'équation s'écrit sous sa forme canonique : $\frac{dN_1(t)}{dt} + \frac{N_1(t)}{\tau} = \frac{\mathcal{N}_A}{2\tau}$.

Avec la condition initiale $N_1(0) = \mathcal{N}_A$, nous trouvons $\boxed{N_1(t) = \frac{\mathcal{N}_A}{2} (1 + e^{-t/\tau})}$.

Il en résulte qu'à l'instant $t = +\infty$, nous avons $N_{1(+\infty)} = \frac{\mathcal{N}_A}{2}$ et donc aussi $N_{2(+\infty)} = \frac{\mathcal{N}_A}{2}$.

Ainsi la densité moléculaire du système global, initialement inhomogène, évolue vers l'uniformité : l'état final est un état d'équilibre thermodynamique.

Avec $T = 293$ K, $V = 20$ L, $s = 1,0$ mm² et $v^* = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$, nous obtenons, pour du diazote N₂ de masse molaire $M = 28$ g.mol⁻¹, un temps caractéristique de 2 minutes.

Cette constante est suffisamment longue pour qu'il soit possible de suivre $N_1(t)$ et $N_2(t)$ en plaçant un capteur de pression dans chaque compartiment suffisamment loin du trou : l'évolution étant quasistatique, l'équation $PV = nRT$ du gaz parfait est vérifiée dans chaque compartiment et donc les variations de pression sont proportionnelles à celles de $N(t)$.

4. Avec $v^* = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$, la constante de temps est proportionnelle à \sqrt{m} . En particulier la masse de la molécule D₂ étant 4 fois plus élevée que celle de H₂, nous avons $\boxed{\tau_{D_2} = 2\tau_{H_2}}$.

Ainsi l'effusion de D₂ est « deux fois plus lente » que celle de H₂. Si le trou s est obturé *bien avant* que l'équilibre ne soit atteint pour D₂ et H₂, le compartiment ① se trouvera enrichi en D₂ par rapport à la situation initiale mais la quantité de gaz diminue.

Bien entendu, il faut réitérer l'opération un grand nombre de fois pour obtenir une proportion satisfaisante de D₂. Le gaz s'est alors « enrichi » en D₂ sauf que ... il n'y en a plus beaucoup à l'arrivée!

✱ Exercice 13

Il s'agit là d'un exercice un peu original puisqu'il traite d'un système qui n'est pas décrit par les variables (P, V, T) mais par les variables (f, L, T) . Remarquons dans le couple (f, L) il y a une grandeur intensive et une grandeur extensive et que le produit des deux est une énergie ... comme pour les couples (P, V) et (T, S) !

Nous pouvons voir que nous connaissons la fonction entropie du fil élastique, donc a priori nous connaissons tout. Il faudra donc essentiellement manipuler cette expression.

1. Cette question est essentiellement théorique, c'est-à-dire qu'elle ne se base pas sur une situation expérimentale.

Analyse technique. Puisque la définition de f est donnée et que nous ne connaissons « que » l'entropie, cherchons d'abord à exprimer f en fonction de S .

L'identité thermodynamique se réécrit $dS = \frac{dU}{T} - \frac{f}{T}dL$ ce qui signifie que

$$-\frac{f}{T} = \left. \frac{\partial S(U,L)}{\partial L} \right|_U \quad \rightsquigarrow \quad f = -T \times \left. \frac{\partial S(U,L)}{\partial L} \right|_U$$

Avec l'expression de $S(U,L)$ fournie, nous trouvons $f = kT(L - L_0)$.

Pour toute transformation de n'importe quel système, nous avons d'après le premier principe $dU = \delta Q + \delta W$ donc ici $dU = \delta Q + \delta W = T dS + f dL$.

Or dans le cas d'une transformation réversible, $dS = \delta S_e + 0 = \frac{\delta Q}{T}$ et comme ici le travail fourni par l'expérimentateur fait $\delta W = f_e dL$ (c'est une loi mécanique), nous obtenons bien en remplaçant $f_e = f$ pour une transformation.

☞ *Remarque.* f n'est pas la force exercée par le fil sur l'expérimentateur car, en vertu de la loi des actions réciproque, nous avons **toujours** $f_{\text{élastique} \rightarrow \text{opérateur}} = f_{\text{opérateur} \rightarrow \text{élastique}}$. Ici f représente la force que le fil exerce sur l'expérimentateur lorsque la tension est la même dans tout le fil. Pensez à un très grand ressort où la tension à un bout ne serait pas la même qu'à l'autre bout ...

[2.] D'après l'identité thermodynamique, nous avons $\frac{1}{T} = \left. \frac{\partial S(U,L)}{\partial U} \right|_L$, ce qui donne avec l'expression fournie de $S(U,L)$:

$$\frac{1}{T} = C \times \frac{\frac{1}{CT_0}}{1 + \frac{U - U_0}{CT_0}} \quad \rightsquigarrow \quad U(T,L) = U_0 + C(T - T_0)$$

En remplaçant U par l'expression précédente dans celle de $S(U,L)$, nous trouvons bien l'expression attendue.

[3.] *Analyse technique.* Les contraintes de la situation portent sur L et T , nous aurons donc tout intérêt à utiliser $S(T,L)$ de préférence à $S(U,L)$.

$$\boxed{\text{élastique à } L_0 \text{ et } T_0} \xrightarrow[\text{quasistat, rév}]{\Delta U \neq 0, \Delta S = 0, Q = 0, W \neq 0} \boxed{\text{élastique à } 2L_0 \text{ et } T_1}$$

En remarquant d'une part que l'entropie à (T_0, L_0) vaut S_0 et d'autre part qu'une transformation adiabatique et réversible est isentropique, nous avons pour une transformation jusqu'à (L_f, T_f) :

$$S_0 = S_0 + C \ln \frac{T_f}{T_0} - \frac{k(L_f - L_0)^2}{2} \quad \rightsquigarrow \quad T_f = T_0 \exp \left(\frac{k(L_f - L_0)^2}{2} \right)$$

Cela donne immédiatement la température finale connaissant la longueur finale $2L_0$:

$$T_1 = T_0 \exp \left(\frac{kL_0^2}{2} \right)$$

Comme la transformation est adiabatique, nous avons tout de suite, avec l'expression de l'énergie interne trouvée en **[2.]** :

$$\Delta U = 0 + W \quad \rightsquigarrow \quad W = C(T_1 - T_0)$$

[4.] *La situation est différente.* Faisons le point sur ce que nous connaissons.

$$\boxed{\text{élastique à } 2L_0 \text{ et } T_1} \xrightarrow[\text{quasistat, rév}]{\substack{\Delta U = 0, \Delta S \neq 0 \\ Q = 0, W = 0}} \boxed{\text{élastique à } L_0 \text{ et } T_2}$$

Utilisons le premier principe. Comme le fil ne reçoit ni travail ni transfert thermique nous avons $\Delta U = 0$, ce qui implique $\boxed{T_2 = T_1}$.

La transformation étant ici adiabatique, le bilan entropique donne $\Delta S = S_c$.

Nous connaissons tous les paramètres (T, L) permettant de calculer l'entropie aussi bien au début $(T_1, 2L_0)$ qu'à la fin (T_1, L_0) , il suffit de faire la différence entre les deux.

Après simplifications, nous trouvons : $\boxed{S_c = \frac{k L_0^2}{2} > 0}$. La transformation est bien irréversible.

☞ *Remarque.* imaginez filmer l'expérience d'un fil élastique tendu et puis lâché, CLAC. Maintenant imaginer le film projeté à l'envers ... La non-plausibilité est flagrante, la transformation est bel et bien irréversible.

5. Refaisons le point avant de nous lancer dans les calculs.

$$\boxed{\text{élastique à } L_0 \text{ et } T_2} \xrightarrow[\text{quasistat, rév}]{\substack{\Delta U \neq 0, \Delta S \neq 0 \\ Q \neq 0, W = 0}} \boxed{\text{élastique à } L_0 \text{ et } T_0}$$

Ici l'évolution est sans travail, nous avons donc $\Delta U = Q$ et comme nous connaissons bien le début (T_1, L_0) et la fin (T_0, L_0) nous pouvons en déduire $Q = C(T_0 - T_1)$.

En ce qui concerne l'entropie nous avons $\Delta S = S_e + S_c$ avec $\Delta S = C \ln \frac{T_0}{T_1}$ et $S_e = \frac{Q}{T_0}$ ce qui

donne $\boxed{S_c = C \ln \frac{T_0}{T_1} + C \frac{T_0 - T_1}{T_0}}$ dont le résultat est positif.

☞ *Remarque.* il est possible de montrer que $S_c > 0$ en notant $x \stackrel{\text{not}}{=} \frac{T_1}{T_0}$, en écrivant $S_c = C(1 - x - \ln x)$ et en étudiant la fonction $(1 - x - \ln x)$.

6. Il ne faut pas confondre réversible et renversible. La transformation $1 \rightarrow 2$ est irréversible au sens où sa transformation rigoureusement opposée (le « film » de l'expérience projeté à l'envers) est physiquement impossible. Une transformation est renversible lorsqu'il est possible revenir à l'état initial par un moyen détourné, ce qui est le cas ici.

☞ *Remarque.* la notion de renversible est toute relative car elle dépend des moyens disponibles. Couper un trombone en deux en le tordant dans tous les sens n'est pas renversible uniquement avec les mains, mais avec un four haute température et un moule à trombonne ☺ il est possible de le refondre et le refabriquer ; la transformation est alors renversible. En revanche, la notion de réversibilité ou d'irréversibilité est physique et intrinsèque.

☛ Exercice 14

Aucune difficulté dans cet exercice où toutes les lois sont données.

1. (a) Appliquons la définition :

$$\frac{\partial S(U, V)}{\partial U} = n C_{V, m} \frac{1}{U + n^2 a/V} = \frac{1}{T} \quad \rightsquigarrow \quad \boxed{U = n C_{V, m} T - \frac{n^2 a}{V}}$$

☞ *Remarque.* ce gaz n'obéit pas à la première loi de Joule car son énergie interne ne dépend pas que de la température. Ce n'est donc pas un gaz parfait.

1. (b) Appliquons là aussi la définition :

$$\frac{\partial S(U, V)}{\partial V} = n C_{V, m} \times \frac{-n^2 a/V^2}{U + n^2 a/V} + n R \times \frac{1}{V - n b}$$

En remplaçant U par son expression précédente et en manipulant :

$$\frac{\partial S}{\partial V} = -\frac{n^2 a}{V^2} + \frac{nR}{V - nb} = \frac{P}{T} \quad \rightsquigarrow \quad \left(P + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

☛ *Remarque.* ce gaz n'est définitivement pas parfait puisqu'il n'obéit pas à $PV = nRT$; il s'agit de l'équation d'état d'un gaz dit de VAN DER WAALS.

2. (a) La détente de JOULE – GAY-LUSSAC est isoénergétique.

Nous avons donc $U(A) = U(B)$ soit avec l'expression de l'énergie interne :

$$nC_{V,m}T_A - \frac{n^2 a}{V_A} = nC_{V,m}T_B - \frac{n^2 a}{V_B} \quad v_B \stackrel{=}{\rightsquigarrow} 2v_A \quad \left(T_B - T_A = -\frac{na}{2C_{V,m}V_A} = -\underline{2,59649} \text{ K} \right)$$

Nous constatons qu'avec un gaz réel $\Delta T < 0$.

☛ *Remarque.* comme les molécules d'un gaz réel ont tendance à s'attirer, lors d'une détente, les molécules ont tendance à ralentir puisque globalement elles s'éloignent les unes des autres. Ralentissement donc diminution d'énergie cinétique et, d'après la définition de la température cinétique, diminution de la température.

En utilisant la formule de l'entropie du gaz, nous obtenons :

$$S_B - S_A = nC_{V,m} \ln \left(\frac{U_B + n^2 a/V_B}{U_A + n^2 a/V_A} \right) + nR \ln \left(\frac{V_B - nb}{V_A - nb} \right) \quad \text{avec} \quad U_A = U_B = nC_{V,m}T_A - \frac{n^2 a}{V_A}$$

Numériquement : $\Delta S = \underline{11,1575} \text{ J.K}^{-1}$.

Comme la transformation est adiabatique pour une détente de JOULE – GAY-LUSSAC, nous avons $S_c = \Delta S - \cancel{S_c}$ et nous pouvons donc voir qu'ici $\boxed{S_c = \underline{11,1575} \text{ J.K}^{-1} > 0}$. La transformation est effectivement irréversible.

2. (b) Pour un gaz parfait nous avons montré que : $\boxed{\Delta T = 0}$ et $\boxed{\Delta S = nR \ln 2 = \underline{11,5201} \text{ J.K}^{-1}}$.

Nous constatons que même avec une variation similaire d'entropie, la variation de température est, quant à elle, bien différente.

✿ Exercice 15

Analyse physique. Ici la situation à étudier est une situation d'équilibre, il n'y a donc pas de transformation à proprement parler. Les grandeurs pertinentes sont donc a et σ pour la description du cylindre, n pour l'extensivité des gaz et T et x (et non V) pour les gaz et enfin m pour le piston.

1. *Analyse technique.* Pas de difficulté, c'est une démonstration classique à savoir refaire. Il suffit de partir de la définition d'une force conservative.

En notans x la distance d'un point matériel à un axe de rotation ($0z$), nous savons que la force d'inertie d'entraînement s'écrit, dans le référentiel tournant à la vitesse angulaire $\omega = C^{\text{te}}$ s'écrit, avec H est le projeté de M sur l'axe de rotation,

$$\vec{f}_{ie} = +m\omega^2 H\vec{M}^*$$

Ici, puisque (Ox) est lié au référentiel tournant (dans lequel le cylindre est **immobile**), nous avons

$$\vec{f}_{ie} = +m\omega^2 x\vec{u}_x$$

L'énergie potentielle E_p est telle que $\vec{f} = -\overrightarrow{\text{grad}} E_p$ ce qui donne, en projection sur \vec{u}_y et \vec{u}_z

$$\frac{\partial E_p}{\partial y} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial E_p}{\partial z} = 0$$

Autrement dit, E_p ne dépend que de x .

La projection sur \vec{u}_x donne

$$\frac{\partial E_p}{\partial x} = \frac{dE_p}{dx} = -m\omega^2 x \quad \rightsquigarrow \quad E_p = -\frac{1}{2}m\omega^2 x^2 + C^{\text{te}}$$

Suivant la convention usuelle, la constante est choisie de telle que $E_p = 0$ lorsque $\vec{f} = \vec{0}$, ce qui donne ici le résultat attendu

$$E_p = -\frac{1}{2}m\omega^2 x^2$$

REMARQUE

Nous avons négligé la force d'inertie subie par le gaz devant celle subie par le piston. Étant donné les rapports de masse, c'est tout à fait normal.

De plus, nous allons considérer que la pression est homogène à l'intérieur des deux compartiments. En effet, soumis à l'accélération de pesanteur un gaz a une répartition globalement bien homogène de pression sur une dizaine de mètres. Ici si l'accélération d'inertie d'entraînement n'est pas trop grande (quelques g), nous pourrions dire que la pression est bien homogène.

Analyse physique. Ici nous cherchons à montrer que Φ est un potentiel. Il faut pour cela voir suivant quels paramètres. Or ici, puisque l'ensemble est thermostaté, T est contraint et puisque la rotation est assurée par un moteur, ω est contraint aussi. Seul x est libre, c'est donc la seule variable du problème. Il faut donc envisager Φ comme un potentiel $\Phi(x)$ à T et ω constant.

Analyse technique. Comme précédemment, aucune difficulté de raisonnement, il faut montrer que $d\Phi \leq 0$ pour une évolution infinitésimale à T et ω constant.

Le premier principe appliqué à l'ensemble { cylindre + gaz 1 + piston + gaz 2 } dans le référentiel tournant donne

$$d(U_1 + U_2 + E_p) = \delta W + \delta Q$$

☞ *Remarque.* Étant donné que le dispositif est thermostaté, nous avons a priori $\delta Q \neq 0$.

Dans cette expression nous avons négligé l'énergie interne du piston et du cylindre (en fait nous négligeons leurs variations).

Comme le cylindre est indéformable, la seule force *extérieure* à travailler est le poids qui, ici, ne travaille pas étant donné que les mouvements sont horizontaux.

De plus, à partir de $dS = \delta S_e + \delta S_c$ où $\delta S_e = \frac{Q}{T}$ puisque T est à la fois la température du système et celle du thermostat et que l'entropie est extensive ($dS = dS_1 + dS_2$), nous arrivons à

$$d(U_1 + U_2 + E_p) = T dS - T \delta S_c \quad \rightsquigarrow \quad (U_1 + U_2 + E_p) = T d(S_1 + S_2) - T \delta S_c$$

Et comme $T = C^{\text{te}}$ nous pouvons regrouper sous la forme

$$(U_1 - T S_1 + U_2 - T S_2 + E_p) = -T \delta S_c$$

Nous avons donc

$$d(F_1 + F_2 + E_p) = -T \delta S_c \quad \rightsquigarrow \quad d\Phi = -T \delta S_c \leq 0 \quad \text{C.Q.F.D.}$$

2.] ► Justification avec les mains.

► *Température nulle.* Lorsque la température est nulle, les molécules ne bougent pas donc elles ne vont pas heurter le piston et exercer de force sur lui. La pression est nulle en fait.

En conséquence de quoi si le piston, au départ sur l'axe, est attiré un peu à gauche ou un peu à droite à cause de la force d'inertie d'entraînement, rien de pourra l'arrêter. Il ira un peu plus à gauche ou un peu plus à droite, c'est-à-dire plus loin de l'axe donc subissant une force d'inertie encore plus intense. C'est un cercle vicieux : le piston sera projeté sur un des deux bords.

La position d'équilibre $x = 0$ est instable à température nulle.

► *Température infinie.* C'est le contraire. Ici la pression est infinie, il faudrait une force d'inertie d'entraînement infinie pour qu'il puisse se déplacer. Ce qui n'est pas possible.

La position d'équilibre $x = 0$ est stable à température infinie.

► **Justification analytique.** *Il s'agit simplement de trouver le minimum d'une fonction. C'est purement techniquement calculatoire. Dériver une fois, deux fois et interpréter.*

Réécrit tout d'abord la fonction $\Phi(x)$ à l'aide des expressions de l'énergie libre donnée :

$$\Phi(x) = -nRT \left(\ln \frac{a-x}{a} - \ln \frac{x+a}{a} \right) - \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 = -nRT \ln \frac{a^2 - x^2}{a^2} - \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$$

Les extrema de cette fonction correspondent aux positions d'équilibre et les minima au cas particulier où cet équilibre est stable. La dérivée donne :

$$\frac{d\Phi(x)}{dx} = -nRT \frac{-2x/a^2}{(a^2 - x^2)/a^2} - m\omega^2 x = x \left(\frac{2nRT}{a^2 - x^2} - m\omega^2 \right)$$

Les solutions de $\frac{d\Phi(x)}{dx} = 0$ sont donc :

$$\boxed{x_{\text{éq},1} = 0} \quad \text{et} \quad \boxed{x_{\text{éq},2}^2 = a^2 - \frac{2nRT}{m\omega^2}}$$

$x_{\text{éq},2}$ n'a de signification que pour $a^2 - \frac{2nRT}{m\omega^2} \geq 0$, i.e. pour $\boxed{\omega^2 \geq \frac{2nRT}{ma^2}}$.

Pour la stabilité vérifions la condition $\frac{d^2\Phi}{dx^2}(x_{\text{éq}}) > 0$. La dérivée seconde donne :

$$\frac{d^2\Phi(x)}{dx^2} = 2nRT \times \frac{a^2 - x^2 + 2xx^2}{(a^2 - x^2)^2} - m\omega^2 = 2nRT \times \frac{a^2 + x^2}{(a^2 - x^2)^2} - m\omega^2$$

► *Position $x_{\text{éq},1} = 0$.* Nous avons alors $\frac{d^2\Phi}{dx^2}(0) = \frac{2nRT}{a^2} - m\omega^2$.

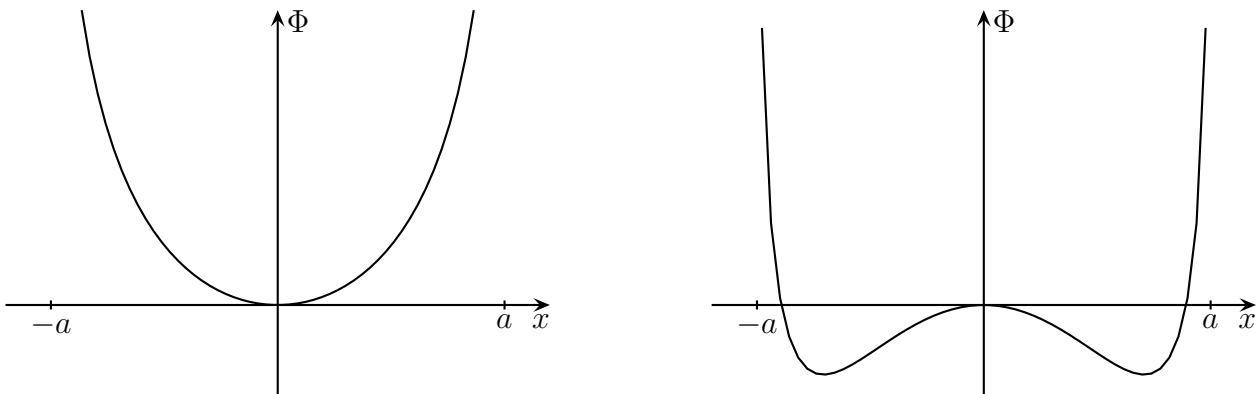
Cette position est stable tant que $\frac{2nRT}{a^2} - m\omega^2 > 0$ i.e. tant que les positions d'équilibre $x_{\text{éq},2}$ n'existent pas.

► *Position $x_{\text{éq},1} = 0$.* Cela donne :

$$\frac{d^2\Phi}{dx^2}(x_{\text{éq},2}) = 2nRT \times \frac{a^2 + x_{\text{éq},2}^2}{\left(\frac{2nRT}{m\omega^2}\right)^2} - m\omega^2 = m\omega^2 \underbrace{\left(\frac{m\omega^2}{2nRT} \times (a^2 + x_{\text{éq},2}^2) - 1\right)}_{\geq 0} \geq 0$$

Et nous trouvons que ces positions d'équilibre sont stables dès lors qu'elles existent.

► **Graphiquement.** Représentons la fonction $\Phi(x)$ dans deux cas : $\omega^2 \gtrless \frac{2nRT}{ma^2}$.



Nous constatons que les minima sont bien en 0 lorsque $\omega^2 < \frac{2nRT}{ma^2}$ et en deux valeurs symétriques pour $\omega^2 > \frac{2nRT}{ma^2}$.

✿ Exercice 16

La première partie est la mise en contexte du cas général envisagé en cours. De même dans la deuxième partie, il s'agit de comparer la variation du potentiel thermodynamique F^* avec un travail fourni.

1. Analyse physique. Ici, étant donné la situation, l'analyse physique se réduit à bien peu de chose. Il suffit juste de voir que les échanges énergétiques se réduisent à des échanges thermiques. Les grandeurs pertinentes sont T_0 (caractéristique du thermostat), C (comportement thermique du solide) et T_1 (condition initiale).

Analyse physique. Utilisons la définition d'un potentiel thermodynamique.

Il faut vérifier que, durant cette transformation, $dF^* \leq 0$.

Nous avons tout d'abord, puisque $T = C^{\text{te}}$: $dF^* = dU - T_0 dS$.

Le premier principe appliqué au solide (S) s'écrit $dU = \delta Q + \delta W = \delta Q + 0$ car *ici* il n'y a pas de travail.

Le second principe, quant à lui s'écrit $dS = \delta S_e + \delta S_c$ où $\delta S_e = \frac{\delta Q}{T_0}$ puisque les échanges thermiques se font avec un thermostat de température T_0 .

En remplaçant dans l'expression de dF^* nous obtenons $dF^* = \delta Q - T_0 \left(\frac{\delta Q}{T_0} + \delta S_c \right)$ qui se simplifie en $dF^* = -T_0 \delta S_c \leq 0$.

Cette dernière relation prouve bien qu'il s'agit là d'un potentiel thermodynamique pour la situation envisagée.

Analyse technique. Comme toute fonction en thermodynamique phénoménologique, nous ne pouvons pas donner l'expression complète de F^* , nous devons nous contenter de déterminer ΔF^* . Ici, nous le ferons à partir de l'état de référence T_0 .

Comme $T_0 = C^{\text{te}}$, nous avons :

$$\Delta F^* = \Delta U - T_0 \Delta S \quad \rightsquigarrow \quad F^*(T) = \Delta U - T_0 \Delta S - \underbrace{F(T_0)}_{=0}$$

En utilisant le premier principe appliqué au solide, nous trouvons $dU = \delta Q$ et comme il s'agit d'un corps condensé (solide) nous avons $dU = C dT$ ce qui donne (puisque $C = C^{\text{te}}$) en $\Delta U = C \Delta T$ ou encore $\boxed{U(T) = C(T - T_0)}$.

De même, en utilisant l'identité thermodynamique au solide, nous trouvons $dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} dV$ et comme aucun travail n'est échangé, $dV = 0$ ce qui conduit à $dS = C \frac{dT}{T}$ puis à $S(T) = C \ln \frac{T}{T_0}$.

En remplaçant ces deux expressions dans celle de $F^*(T)$ nous arrivons à :

$$\boxed{F^*(T) = C(T - T_0) - T_0 C \ln \frac{T}{T_0}}$$

2. La température d'équilibre T_2 respecte la condition $\frac{dF^*}{dT}(T_2) = 0$.

La dérivée de $F^*(T)$ s'écrit $\frac{dF^*(T)}{dT} = C - \frac{CT_0}{T}$ et nous pouvons voir immédiatement qu'elle s'annule pour $\boxed{T_2 = T_0}$.

Pour savoir si cet équilibre est stable, nous devons vérifier qu'il s'agit d'un minimum, *i.e.* que $\frac{d^2 F^*}{dT^2}(T_2) > 0$.

Or, ici, $\frac{d^2 F^*(T)}{dT^2} = +\frac{CT_0}{T^2} > 0$ quelle que soit la valeur de T . C'est donc bien un minimum, *i.e.* un équilibre stable.

3. L'entropie créée est uniquement créée dans le solide puisque les thermostats ont toujours des transformations réversibles. Nous pouvons donc nous contenter d'un bilan entropique pour le seul solide (S).

Cela donne avec des notations concernant le solide : $S_c = \Delta S - S_e$.

Ici, nous pouvons facilement déterminer ΔS avec la formule trouvée au **1.**, ce qui donne

$$\Delta S = S_2 - S_1 = C \ln \frac{T_2}{T_0} - C \ln \frac{T_1}{T_0} = C \ln \frac{T_2}{T_1} = C \ln \frac{T_0}{T_1}$$

L'entropie échangée vaut, puisque les transferts thermiques se font avec un thermostat : $S_e = \frac{Q}{T_0}$.

Enfin, le premier principe s'écrivant $\Delta U = Q$ étant donné qu'il n'y a pas d'échange de travail ici et que $\Delta U = C \Delta T = C(T_2 - T_1) = C(T_0 - T_1)$:

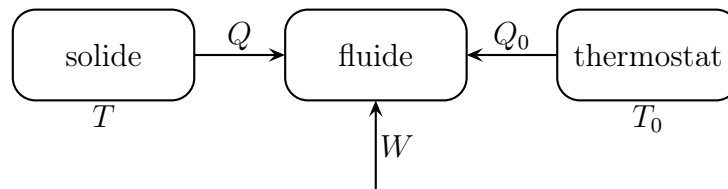
$$S_e = \frac{C(T_0 - T_1)}{T_0} \quad \rightsquigarrow \quad \boxed{S_c = C \ln \frac{T_0}{T_1} - C \frac{T_0 - T_1}{T_0}}$$

Pour calculer ΔF^* , il suffit de calculer $F^*(T_2) - F^*(T_1)$

$$F^*(T_2) - F^*(T_1) = F^*(T_0) - F^*(T_1) = -F^*(T_1) = -C(T_1 - T_0) + C T_0 \ln \frac{T_1}{T_0}$$

Nous trouvons alors $\boxed{\Delta F^* = -T_0 S_c}$, ce qui n'a rien d'étonnant étant donné que ce n'est que la version intégrale de la relation démontrée à la question **1.** pour prouver que F^* était un potentiel thermodynamique : $dF^* = -T_0 \delta S_c$

4. Tout d'abord un beau (si, si!) schéma pour préciser les notations et, surtout, les conventions de signes :



Analyse technique. La relation que nous cherchons à démontrer concerne des grandeurs relatives à tous les participants. Nous allons donc nous concentrer sur ce qui les relie : la machine. Nous allons ainsi écrire les lois de fonctionnement de la machine et manipuler pour faire apparaître les grandeurs recherchées. Et les lois de fonctionnement des machines, ce sont $\Delta U_{\text{machine}} = 0$ et $\Delta S_{\text{machine}} = 0$.

Raisonnons sur un cycle unique de fluide.

Le premier principe s'écrit alors, pour le fluide : $dU = 0 = \delta W + \delta Q + \delta Q_0$.

De plus comme il s'agit des cycles réversibles, le second principe donne $dS = 0 = \frac{\delta Q}{T} + \frac{\delta Q_0}{T_0} + 0$, ce qui n'est autre que l'inégalité de Clausius en version « égalité ».

Enfin, le premier principe appliqué au solide s'écrit (et c'est là que le schéma est important pour voir les conventions) $dU_{\text{sol}} = -\delta Q$ avec $dU_{\text{sol}} = C dT$.

En remplaçant l'expression de δQ_0 donnée par le second principe dans le premier principe concernant le fluide, nous obtenons :

$$\delta W + \delta Q \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) = 0 \quad \rightsquigarrow \quad \boxed{\delta W = -C \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) dT}$$

[5.] Si la machine pouvait fonctionner lorsque $T = T_0$, cela reviendrait à faire fonctionner un moteur avec un seul thermostat ce qui est interdit par le second principe.

☞ *Remarque.* Cette loi se retient sous la forme « une machine motrice monotherme n'existe pas ».

Pour avoir le travail fourni par la machine, il suffit de sommer les contributions élémentaires trouvées à la question précédente :

$$-W = \int -\delta W = \int_{T_1}^{T_0} C \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) dT \quad \rightsquigarrow \quad \boxed{-W = C(T_0 - T_1) - C T_0 \ln \frac{T_0}{T_1}}$$

Nous pouvons constater que $\boxed{-W = -\Delta F^*}$, i.e. la limite $-W \leq W_{\text{max}} = -\Delta F^*$ est atteinte. En fait, c'est tout à fait normal étant donné que le cycle utilisé pour récupérer ce travail est réversible.

Dans la situation précédente, tous les échanges thermiques créaient de l'entropie alors qu'ici les échanges thermiques servent à faire fonctionner un moteur.

✿ Exercice 17

Cet exercice est un peu hors programme puisqu'il traite d'un corps sous deux phases (l'eau) mais pas pur puisqu'il est mélangé à de l'air. Malgré tout cet exercice ne présente aucune difficulté dès lors que nous savons que dans les diagrammes d'état de l'eau, il ne faut tenir compte que de la pression partielle de cette dernière.

Rappelons que la pression partielle est une notion usuelle en chimie. Elle est définie, pour un gaz parfait i par $P_i = \frac{n_i}{n_{\text{gaz,tot}}} P$.

[1.] Pour assurer la réversibilité de la transformation, étant donné que le mélange est en contact avec un thermostat, il faut assurer l'isothermicité de la transformation. Pour cela il faut procéder de manière très lente de telle sorte que non seulement les transferts thermiques aient eu le temps de se faire mais aussi pour que le système ait eu le temps de s'homogénéiser. Le mélange sera ainsi

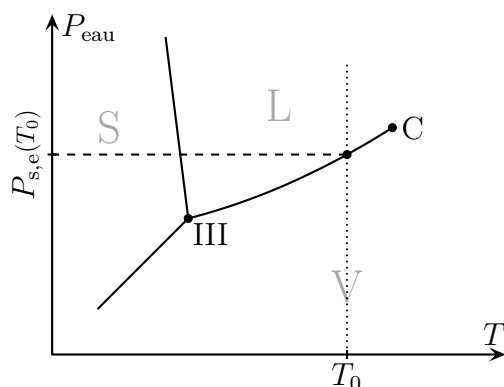
placé dans un cylindre muni d'un piston étanche, le tout ne sera **surtout pas** calorifugé et il faudra comprimer très lentement le mélange.

2. *Analyse physique.* Le dispositif à étudier est un mélange air – eau. L'air reste, dans les conditions présentes, toujours sous forme gaz, nous pouvons donc le traiter comme un corps pur. En revanche l'eau peut éventuellement se liquéfier. Nous sommes donc en présence a priori de trois corps : l'air, l'eau vapeur et l'eau liquide. Cela nécessitera, pour être totalement décrit : 2 grandeurs pour la phase gaz (V et T), la quantité de matière d'air, la quantité de matière (ou la fraction molaire) d'eau vapeur. Les grandeurs pertinentes sont la température T_0 , le volume final V_2 et la pression partielle $P_{s,e}(T_0)$ de l'eau à T_0 .

Analyse technique. Il y a 4 grandeurs de descriptions mais deux sont contraintes (V et T) et la quantité de matière d'air est déjà fixée. Résultat, sur les 4 grandeurs de description, il n'en reste plus qu'une à trouver : celle qui concerne l'eau. Cela revient à déterminer si elle s'est liquéfiée ou non. Pour cela, nous allons faire une hypothèse et la vérifier.

À la température fixée par le thermostat, si l'air reste sous forme gazeuse, la partie « air » peut être sous trois formes différentes :

- ① : que du liquide
- ② : que de la vapeur
- ③ : un équilibre liquide – vapeur



Étant donné le (très) faible volume massique du liquide (rappelons que pour de l'eau liquide $v_\ell \simeq 1,0 \text{ L.kg}^{-1}$, il ne paraît pas raisonnable de faire l'hypothèse ①.

→ *Hypothèse ②.* Supposons que toute l'eau est sous forme vapeur à la fin.

Nous connaissons alors la quantité de matière pour chaque phase et nous devons vérifier que sa pression partielle finale est inférieure à sa pression de vapeur saturante (cf. diagramme (P,T)).

Comme la transformation est isotherme (et que le gaz est parfait) nous pouvons écrire (en pression partielle) :

$$P_{\text{eau}} V = C^{\text{te}} \quad \rightsquigarrow \quad P_{\text{eau},f} = P_{e1} \times \frac{V_1}{V_2} = \underline{158 \text{ mbar}} > P_{s,\text{eau}}(T_0)$$

La condition nécessaire n'étant pas vérifiée, l'hypothèse faite est fautive. Il n'en reste plus qu'une qui est forcément la bonne ...

→ *Hypothèse ③.* Supposons que l'eau est en équilibre entre sa vapeur et son liquide.

Nous connaissons alors sa pression partielle $P_{s,e}(T_0) = 118,5 \text{ mbar}$.

Quant à l'air (qui reste sous forme vapeur), il est comprimé isothermiquement, *i.e.* nous avons pour lui :

$$P_{\text{air}} V = C^{\text{te}} \quad \rightsquigarrow \quad P_{\text{air},2} = P_{a1} \frac{V_1}{V_2} = \underline{1974 \text{ mbar}}$$

☞ *Remarque.* Si nous avons fait cette hypothèse en premier nous aurions dû vérifier qu'il y avait suffisamment d'eau pour assurer la pression $P_{se}(T_0)$. Il aurait donc fallu vérifier que $\frac{P_{se}(T_0) V_2}{RT_0} < \frac{P_{e1} V_1}{RT}$, ce qui est bien le cas.

► **Calcul du travail.** Étant donné qu'il y a deux grandes étapes dans la transformation, nous pouvons écrire le travail sous la forme $W = W_A + W_B$ où W_A est le travail reçu par le mélange tant que l'eau ne se liquéfie pas et W_B est le travail reçu par le mélange une fois que l'eau a commencé à se liquéfier.

→ *Calcul de W_A .* L'eau restant constamment sous forme vapeur (assimilé à un gaz parfait), nous pouvons écrire, compte tenu du fait que la transformation est réversible ce qui implique que tout soit à l'équilibre, $\delta W_A = -P dV$.

Il suffit alors de sommer les contributions entre V_1 et V_ℓ qui le volume pour lequel l'eau commence à se liquéfier et que nous le déterminerons à la fin.

Pour l'instant, cela donne, puisque $PV = C^{te} = (P_{e1} + P_{a1}) V_1 \stackrel{\text{not}}{=} P_1 V_1$:

$$W_A = - \int_{V_1}^{V_\ell} P dV = \frac{P_1 V_1}{V} dV = P_1 V_1 \ln \frac{V_\ell}{V_1}$$

→ *Calcul de W_B .* Ici aussi nous pouvons écrire que le travail élémentaire reçu par le mélange sous la forme $\delta W_B = -P dV$ car la transformation est quasistatique. Reste à déterminer P .

Comme l'eau se condense et reste en équilibre avec sa vapeur jusqu'à la fin (cf. ci-dessus), nous pouvons écrire $P_e = C^{te} = P_s(T_0)$.

En ce qui concerne l'air, il est comprimé à température constante, ce qui donne :

$$P_{\text{air}} V = C^{te} \quad \rightsquigarrow \quad P_{\text{air}} = \frac{P_{a1} V_1}{V}$$

Avec $P = P_{\text{air}} + P_{\text{eau}}$, nous obtenons ainsi :

$$W_B = - \int_{V_\ell}^{V_2} P dV = - \int_{V_\ell}^{V_2} \left(\frac{P_{a1} V_1}{V} + P_s(T_0) \right) dV = -P_{a1} V_1 \ln \frac{V_2}{V_\ell} - P_s(T_0) (V_2 - V_\ell)$$

→ *Volume limite.* Le volume limite est tel que la pression partielle de l'eau soit tout juste égale à la pression de vapeur saturante. Cela s'écrit :

$$P_e = P_s(T_0) \quad \rightsquigarrow \quad \frac{P_{e1} V_1}{V_\ell} = P_s(T_0) \quad \rightsquigarrow \quad \frac{P_{e1} V_1}{P_s(T_0)} = V_\ell$$

→ *Rassemblement.* En sommant les deux travaux W_A et W_B , nous trouvons :

$$W = W_A + W_B = -P_1 V_1 \ln \frac{V_\ell}{V_1} - P_{a1} V_1 \ln \frac{V_2}{V_\ell} - P_s(T_0) (V_2 - V_\ell)$$

Puis, en arrangeant un peu :

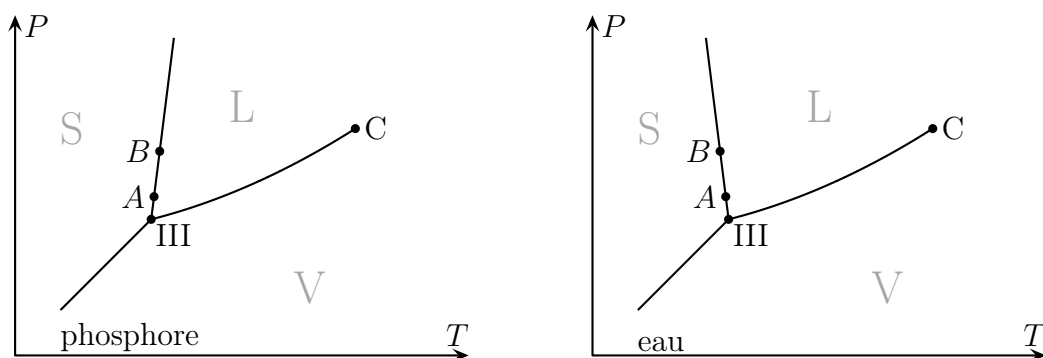
$$W = -P_{a1} V_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - P_{e1} V_1 \ln \frac{P_{e1}}{P_s(T_0)} - P_s(T_0) \left(V_2 - \frac{P_{e1} V_1}{P_s(T_0)} \right)$$

Chacun des trois termes étant positif, le travail fourni total ne pourra que l'être. C'est tout à fait normal étant donné que le mélange a été comprimé.

✿ Exercice 18

Pas de difficulté particulière une fois que la question comprise.

Représentons le diagramme (P,T) pour le phosphore et pour l'eau.



Analyse technique. La question revient à : « Connaissant la température du point A et d'autres données thermodynamiques, trouver la température du point B. » Cela revient à chercher une relation sur la portion délimitant deux phases et pour cela, rien de tel que la formule de CLAPEYRON. Et vu les données, ça tombe plutôt bien !

Appliquons directement pour ces deux corps la formule de CLAPEYRON en assimilant les dérivées par des petites différences :

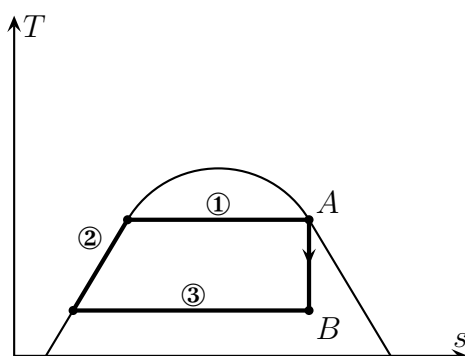
$$\ell_{1 \rightarrow 2} = T \times (v_2 - v_1) \times \frac{dP_{\text{éq}}}{dT} \quad \rightsquigarrow \quad \ell_{1 \rightarrow 2} = T \times (v_2 - v_1) \times \frac{\Delta P_{\text{éq}}}{\Delta T} \quad \rightsquigarrow \quad \boxed{\Delta P = \frac{\ell_{1 \rightarrow 2}}{T(v_2 - v_1)} \times \Delta T}$$

Numériquement : $\boxed{\Delta P_{\text{phosphore}} = 34,0362 \text{ bar}}$ et $\boxed{\Delta P_{\text{eau}} = 137,054 \text{ bar}}$.

☞ *Remarque.* L'augmentation de pression de la glace ne suffit pas à expliquer sa fusion lors du patinage. Des effets mécaniques de frottements (prépondérant pour les skis) ont aussi lieu.

✿ Exercice 19

Analyse physique. Représentons tout d'abord qualitativement la situation dans un diagramme entropique.

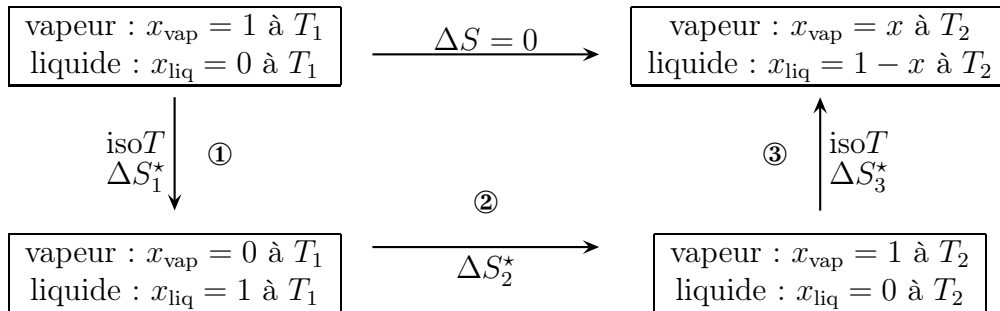


Étant donné que le point B est parfaitement défini puisque nous connaissons son entropie (la même que celle de A) et sa température, nous devrions être capable de le déterminer thermodynamiquement. Les grandeurs pertinentes sont les températures T_1 et T_2 et, bien sûr, le comportement thermique de l'eau caractérisé par a et b.

Analyse physique. Comme souvent en thermodynamique, nous allons nous ramener à des transformations connues : changement d'état à température constante ou variation de température sans changement d'état.

La transformation réelle correspond à la portion $A \rightarrow B$ visible ci-dessus sur le diagramme (T,s) . Comme il s'agit d'une transformation isentropique nous avons $dS = 0$ et en particulier $\Delta S = 0$.

Comme l'entropie est une fonction d'état nous pouvons déterminer la variation d'entropie sur n'importe quel chemin, aussi farfelu soit-il. Restons simple et faisons le chemin ①②③ présenté ci-dessus. Cette série de transformation peut se résumer sous la forme présentée aussi ci-dessous.



Le caractère « fonction d'état » de l'entropie permet d'écrire $\Delta S = \Delta S_1^* + \Delta S_2^* + \Delta S_3^*$.

Pour ΔS_1^* , il s'agit d'un simple changement d'état à température (donc pression) fixée. Cela donne

$$\Delta S_1^* = \frac{m \ell_{v \rightarrow \text{liq}}}{T_1} = -\frac{m \times (a - b T_1)}{T_1}$$

Pour ΔS_2^* , la transformation consiste à un changement de température d'un corps condensé (ici liquide). L'identité thermodynamique s'écrivant $dS = m c \frac{dT}{T}$ dans ces conditions (car $dV = 0$, hypothèse usuelle d'un liquide incompressible), nous obtenons :

$$\Delta S_2^* = m c \ln \frac{T_2}{T_1}$$

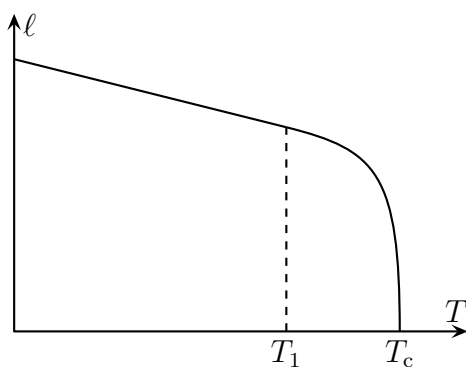
La transformation ③ est la vaporisation de la masse $m x$ de liquide à température (et donc pression) constante. La variation d'entropie vaut alors :

$$\Delta S_3^* = m_{\text{vaporisée}} \times \frac{\ell_{\text{liq} \rightarrow \text{vap}}}{T_2} = +m (1 - x) \times \frac{a - b T_2}{T_2}$$

En écrivant $\Delta S = \Delta S_1^* + \Delta S_2^* + \Delta S_3^* = 0$ d'après le caractère isentropique de la transformation et en isolant x nous obtenons :

$$x = 1 - \frac{\frac{a - b T_1}{T_1} - c \ln \frac{T_2}{T_1}}{\frac{a - b T_2}{T_2}} = \underline{6,17348} \times 10^{-2}$$

☞ *Remarque.* La chaleur latente d'un corps pur (notamment de l'eau) varie qualitativement comme représenté ci-dessous. Après une portion relativement linéaire, la chaleur latente diminue fortement jusqu'à s'annuler à la température critique. Pour des températures comprises entre 0 °C et 180 °C, il est possible d'utiliser d'autres coefficients pour la formule de REGNAULT pour rendre les valeurs plus précises : $a = 3,17 \text{ kJ.g}^{-1}$ et $b = 2,47 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$.



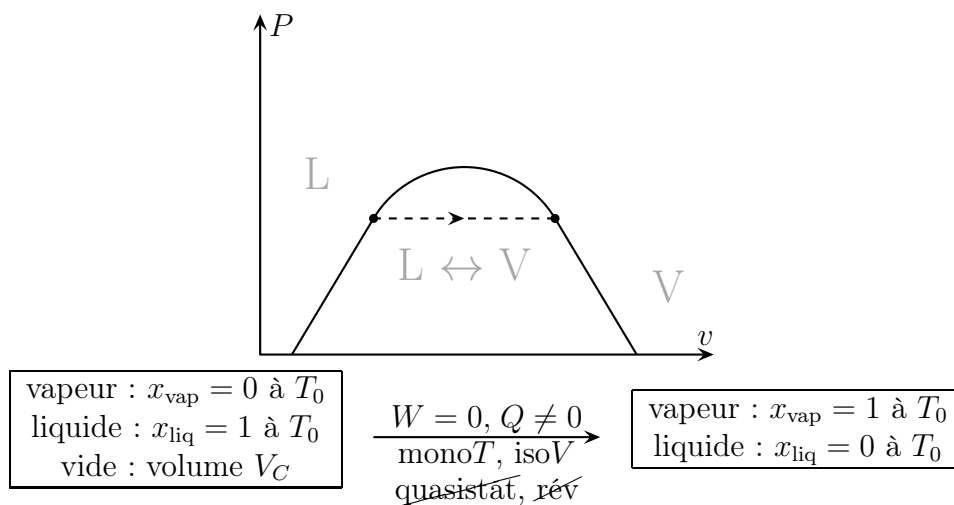
❁ Exercice 20

Analyse physique. L'eau étudiée évolue dans un milieu thermostaté et de volume constant. Il n'y aura donc pas de travail reçu mais uniquement des transferts thermiques. Les grandeurs pertinentes vont être la masse initiale (pour l'extensivité), la température T_0 (contrainte) et la pression de vapeur saturante $P_s(T_0)$ pour caractériser le comportement de l'eau.

1. *Analyse technique.* Ici tout est connu : l'état (vapeur) et deux grandeurs le concernant (température et pression).

Nous avons avec l'équation d'état des gaz parfaits : $V_C = \frac{n R T_0}{P_s(T_0)} = \frac{m R T_0}{M P_s(T_0)} = \underline{17,2285 \text{ L}}$.

La transformation peut se résumer sous la forme ci-dessous.



☞ *Remarque.* la « vraie » transformation est inconnue puisque nous ne pouvons parfaitement définir que les états initial et final. Tout ce que nous pouvons dire c'est que la transformation est **monotherme**. Toutefois, lors de calculs de variations de fonctions d'état, nous choisirons, comme transformation *fictive* une transformation **isotherme**. Nous savons que c'est faux, mais ce n'est pas grave pour les fonction d'état qui se moquent royalement (voire encore plus) du caractère « vrai » ou « faux » de la transformation, pourvu seulement que les états initial et final soient respectés.

Le premier principe appliqué à tout l'intérieur de l'enceinte (qui, donc, inclut du vide au début) donne, puisqu'il s'agit d'une transformation *réellement* isochore : $\Delta U = 0 + Q = Q$.

Pour déterminer le transfert thermique, il suffit donc de déterminer la variation d'énergie interne, ce que nous pouvons faire sans trop de difficulté étant donné que l'énergie interne est une fonction d'état. Cela donne :

$$\Delta U = \Delta H - \Delta(PV) = m \ell_v - (P_s(T_0) V_C - P_s(T_0) V_{\text{liq}})$$

Étant donné le faible volume qu'occupe une masse de 10 g d'eau (environ 10 cL), nous pouvons négliger le dernier terme, ce qui conduit à $Q = m \ell_v - P_s(T_0) V_C = \underline{21,2772 \text{ kJ}}$.

Du point de vue de l'entropie, nous avons toujours $\Delta S = S_e + S_c$.

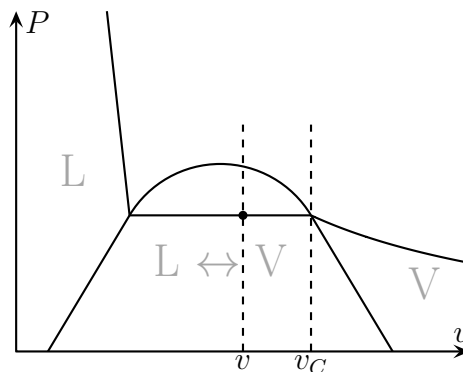
Étant donné que pour la transformation *fictive* considérée nous avons un changement d'état à pression et température fixées, cela donne $\Delta S = \frac{m \ell_v}{T_0} = \underline{61,6622 \text{ J.K}^{-1}}$.

Comme les échanges thermiques se font avec un thermostat, nous pouvons écrire $S_e = \frac{Q}{T_0}$ ce qui donne ici $S_e = \underline{57,0433 \text{ J.K}^{-1}}$.

Nous obtenons alors : $S_c = \Delta S - S_e = \underline{4,6189 \text{ J.K}^{-1}}$.

Nous constatons que cette dernière valeur est strictement positive, *i.e.* que la transformation est bien irréversible. C'était prévisible mais toujours agréable à vérifier.

2. Pour déterminer l'état de l'eau à la fin de la vaporisation nous pouvons regarder son diagramme de CLAPEYRON.



En effet, puisque le volume total est fixé, nous connaissons le volume massique v de l'ensemble et nous savons que si $V = V_C$ (ce qui revient à dire, puisque la masse est constante entre les différentes expériences si $v = v_C$), le point représentatif du système se situe sur la courbe de rosée.

Par conséquent, nous pouvons tracer l'isovolume-massique $v = v_C$ repérant le cas particulier précédent.

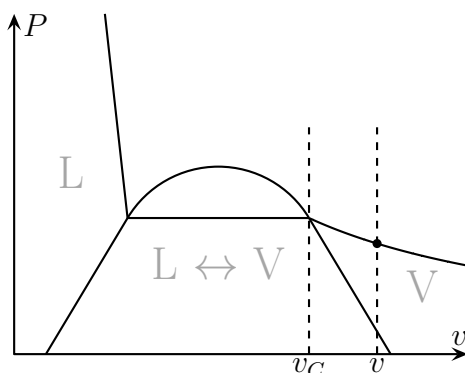
Dans cette question $V < V_C$ donc le système, à la fin, se trouve dans un état $v < v_C$. Comme la température est imposée, ce point se trouve sur l'isotherme représentée et nous pouvons constater alors que l'eau est sous les deux phases liquide et vapeur.

Dans ces conditions nous *connaissons* la pression régnant dans l'enceinte : c'est la pression d'équilibre à T_0 , *i.e.* la pression de vapeur saturant : $P = P_s(T_0)$.

Et en supposant que toute la vapeur se comporte comme un gaz parfait et que le volume occupé par le liquide est négligeable devant celui occupé par la vapeur, nous avons :

$$n_{\text{vap}} = \frac{P_s(T_0)}{RT_0} \quad \text{et} \quad n_{\text{liq}} = n - n_{\text{vap}}$$

3. Si $V > V_C$, le volume massique final v est supérieur au volume massique particulier v_C et nous pouvons voir, à l'intersection de l'isovolume-massique $v > v_C$ et de l'isotherme $T = T_0$ que le système se trouve sous un état totalement gazeux.



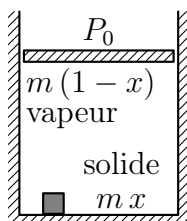
Dans ces conditions : $n_{\text{vap}} = n$ et, en supposant que la vapeur se comporte comme un gaz parfait :

$$P = \frac{nRT_0}{V}$$

✿ **Exercice 21**

1. Analyse physique. Entre la vapeur, initialement chaude, et la glace, initialement froide, il va y avoir des transferts thermiques. Cela va avoir pour conséquence une fusion de la glace puisque celle-ci est à 0 °C sous 1,0 bar et liquéfaction de la vapeur. S'il y a suffisamment de glace, toute la vapeur peut être liquéfiée. S'il y a assez de vapeur, toute la glace peut fondre et s'élever en température jusqu'à T_E . Entre les deux, l'état final est de l'eau liquide. Les grandeurs pertinentes sont : la fraction massique x de solide au début, les températures d'ébullition T_E et de fusion T_F et la capacité thermique de l'eau liquide c pour tout ce qui est comportement thermique et P_0 comme pression de contrainte.

La situation initiale est représentée ci-contre.



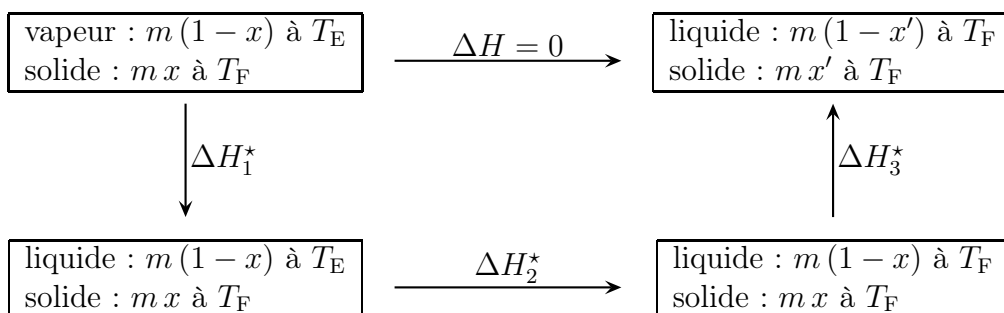
Analyse technique. Comme tout se passe dans une enceinte calorifugée et à pression fixée, nous allons utiliser l'enthalpie.

Par hypothèse, la température dans l'état final vaut T_F .

Nous supposons donc naturellement que le système { intérieur du cylindre } est constitué d'une masse $m x'$ d'eau solide et d'une masse $m(1 - x')$ d'eau liquide.

Comme l'ensemble de la transformation se fait dans un cylindre calorifugé, étanche et à pression constante, nous pouvons écrire pour ce système $\Delta H = Q_P = 0$.

Pour déterminer précisément l'état final, choisissons l'ensemble de transformations fictives suivante :



Comme H est fonction d'état nous avons $\Delta H = \Delta H_1^* + \Delta H_2^* + \Delta H_3^*$.

→ *transformation fictive* ①. Il s'agit d'un changement d'état vapeur → liquide à température constante T_E d'une masse $m(1-x)$ d'eau.

Nous avons donc, en faisant attention à la définition de ℓ_v : $\Delta H_1^* = -m(1-x)\ell_v \leq 0$.

→ *transformation fictive* ②. Il s'agit d'un changement de température d'une masse $m(1-x)$ d'eau liquide de la température T_E à T_{indF} .

Nous avons donc $\Delta H_2^* = m(1-x)c_e(T_F - T_E) \leq 0$.

→ *transformation fictive* ③. Il s'agit de la fusion d'une masse $m(x-x')$ d'eau solide, ce qui donne $\Delta H_3^* = m(x-x')\ell_f \geq 0$.

☞ *Remarque.* pour cette transformation, nous pouvons dire soit qu'il s'agit de la fusion d'une masse $m(x-x')$ d'eau parce qu'on sent que physiquement, il y a moins d'eau solide à la fin qu'au début ($x' < x$) soit nous pouvons dire qu'il s'agit de la solidification d'une masse $m(x'-x) < 0$ d'eau liquide. Les enthalpies de changement d'état étant opposées, nous retrouverons bien la même réponse finale.

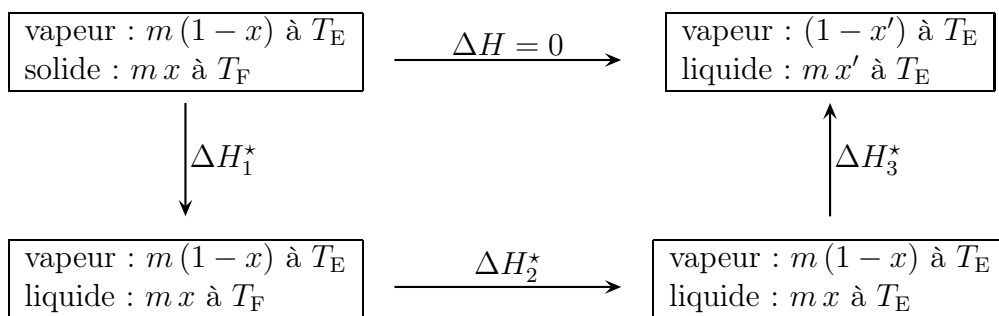
→ *Rassemblement.* En écrivant $\Delta H = 0$, en regroupant les termes et en isolant x' (qui n'apparaît qu'une seule fois) nous arrivons à $x = \frac{x\ell_f - (1-x)\ell_v + (1-x)(T_F - T_E)}{\ell_f}$ puis à :

$$x' = \frac{c_e(T_F - T_E) - \ell_v + x(\ell_f + \ell_v - c_e(T_F - T_E))}{\ell_f}$$

Ce résultat n'a de sens que pour $x' > 0$ ce qui conduit à $x \geq \frac{\ell_v - c_e(T_F - T_E)}{\ell_f + \ell_e - c_e(T_F - T_E)} = \underline{0,8917323}$.

2. Utilisons le même raisonnement que ci-dessus.

Supposons cette fois que $T_{fin} = T_E$ et considérons la suite de transformations suivantes.



→ *transformation fictive* ①. Il s'agit d'un changement d'état solide → liquide à température constante T_F d'une masse mx d'eau.

Nous avons donc : $\Delta H_1 = mx\ell_f \geq 0$.

→ *transformation fictive* ②. Il s'agit d'un changement de température d'une masse mx d'eau liquide de la température T_F à T_E .

Nous avons donc $\Delta H_2 = mx c_e(T_E - T_F) \geq 0$.

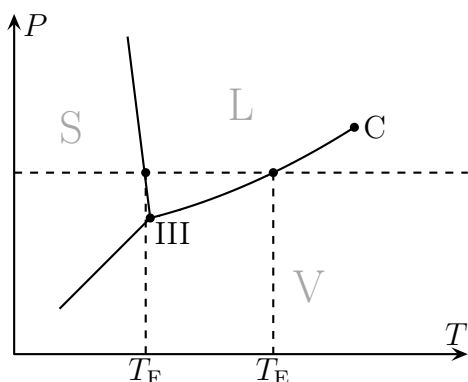
→ *transformation fictive* ③. Il s'agit de la liquéfaction d'une masse $m(x'-x) \geq 0$ d'eau vapeur, ce qui donne $\Delta H_3 = -m(x'-x)\ell_v \leq 0$.

→ *Rassemblement.* En écrivant $\Delta H = \Delta H_1^* + \Delta H_2^* + \Delta H_3^* = 0$ nous arrivons à :

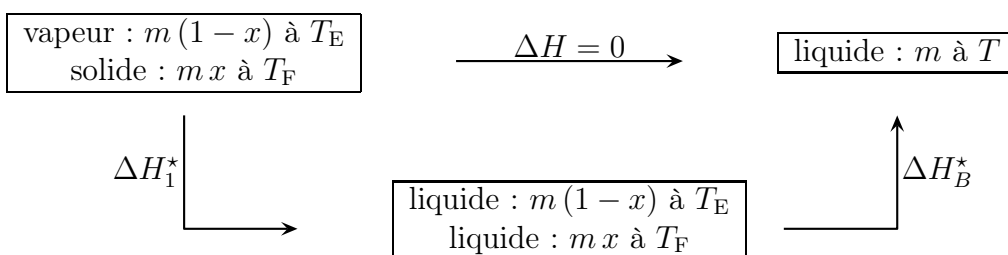
$$x' = \frac{\ell_v + \ell_f + c_e(T_E - T_F)}{\ell_v}$$

La condition $x' \leq 1$ conduit à $x \leq \frac{\ell_v}{\ell_v + \ell_f + c_e(T_E - T_F)} = \underline{0,7545932}$

3. En regardant sur le diagramme (P,T) , comme on nous connaît la pression P_0 nous voyons que si $x_{min} < x < x_{max}$, alors $T_F < T < T_E$ et toute l'eau est sous forme liquide à la fin.



Considérons la série de transformations fictives suivante.



→ *transformation fictive ①*. Il s'agit d'un changement d'état solide → liquide à température constante T_F d'une masse mx d'eau et d'un changement d'état vapeur → liquide à température constante T_E d'une masse $m(1-x)$ d'eau.

Nous avons donc :
$$\Delta H_1^* = \underbrace{mx \ell_f}_{\geq 0} - \underbrace{m(1-x) \ell_v}_{\leq 0}$$

→ *transformation fictive ②*. Il s'agit d'un changement de température d'une masse mx d'eau liquide de la température T_F à T et d'un changement de température d'une masse $m(1-x)$ d'eau liquide de la température T_E à T .

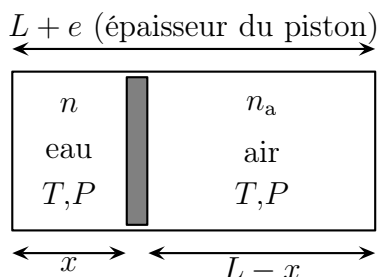
Nous avons donc
$$\Delta H_2^* = \underbrace{m(1-x) c_e (T - T_E)}_{\geq 0} + \underbrace{mx c_e (T - T_F)}_{\leq 0}$$

Avec $\Delta H = \Delta H_1^* + \Delta H_2^* = 0$, nous arrivons à
$$T = \frac{(1-x) \ell_v - x \ell_f + (1-x) c_e T_E + x c_e T_F}{c_e}$$

Pour $x = 0,80$ nous trouvons $T = 339,890 \text{ K}$.

✳ **Exercice 22**

Analyse physique. Le piston pouvant se déplacer horizontalement et sans frottement, lorsqu'il est à l'équilibre, la force que l'air exerce sur lui est égale à la force que l'eau (quel que soit son état) exerce sur lui. Comme les sections du piston sont les mêmes à droite et à gauche, cela implique que les pressions à droite et à gauche sont identiques. Dans toute la suite, pour chaque état d'équilibre étudié, nous aurons donc $P_{\text{air}} = P_{\text{eau}}$.



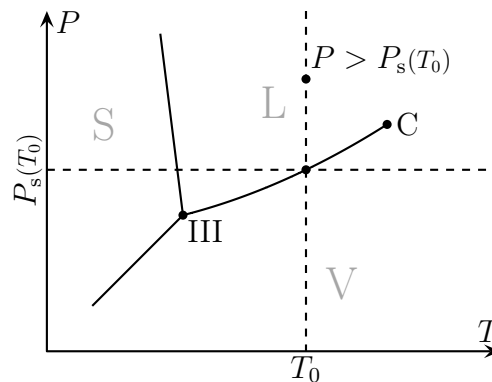
1. Utilisons la loi des GP dans l'état initial pour l'air : $n_a = \frac{P_a V_a}{R T_a}$.

Avec $P_a = P_1$ et $V_a = \sigma(L - x_1)$ nous arrivons à $n_a = \frac{P_1 \sigma(L - x_1)}{R T_1} = 0,112862 \text{ mol}$.

2. Étant donné que nous avons $P_a = P_e$, nous pouvons écrire :

$$P_e = \frac{n_a R T_0}{\sigma L} = 2,56166 \times 10^5 \text{ Pa}$$

Vérifions dans le diagramme (P, T) ci-dessous que $P(T_0) > P_{\text{sat}}(T_0)$ valide l'hypothèse faite, à savoir que toute l'eau est sous forme liquide.



3. La question ne demande ni plus ni moins que de faire l'analyse physique. Une analyse à la fois qualitative car toutes les grandeurs pertinentes ne sont pas calculées et quantitative car certaines grandeurs limites le sont.

Quand la température s'élève, les pressions de l'air et de l'eau augmentent. Nous avons ainsi $P_e = P_a = \frac{n_a R T}{V_a}$.

Tant que l'eau reste entièrement sous forme liquide, nous avons aussi $V_a = C^{\text{te}}$.

Cette hypothèse est vérifiée tant que la pression de l'eau est supérieure à la pression de vapeur saturante, *i.e.* il faut $P_e > P_s(T)$ soit $\frac{P_e}{T} > \frac{P_s(T)}{T}$.

Or $\frac{P_e}{T} = \frac{n_a R}{\sigma L} = C^{\text{te}}$ et $\frac{P_s(T)}{T}$ est croissant par hypothèse.

Il y a donc une température pour laquelle cette hypothèse n'est plus vérifiée : c'est T_e par notation.

À partir de T_e l'eau commence à se vaporiser jusqu'à ce qu'elle soit totalement vaporisée (à une température limite que nous noterons T_ℓ) et le piston se déplace vers la droite.

Au delà de T_ℓ , il y a un gaz parfait dans chaque compartiment qui ont la même pression (équilibre du piston). Comme $n_a = C^{\text{te}}$ et $n_e = n = C^{\text{te}}$ nous obtenons $V_{\text{air}} = \frac{n_a}{n_e} V_e$, *i.e.* le piston est immobile.

4. Analyse technique. Ne connaissant pas les valeurs des températures T_e et T_ℓ nous devons faire des hypothèses quant à la composition de l'eau dans le cylindre.

Faisons l'hypothèse d'un équilibre liquide – vapeur. Nous connaissons alors la pression et la température mais ni le volume ni la quantité de matière et nous devons vérifier que cette dernière est inférieure à la quantité de matière totale d'eau.

Analyse technique. Pour déterminer l'état complet du dispositif, il nous faut déterminer la pression P dans les deux compartiments, l'écartement x du piston et la quantité de matière de vapeur d'eau. Trois inconnues, trois lois : loi des gaz parfaits dans les deux compartiments et la loi provenant de l'hypothèse.

Nous avons $V_a = \frac{n_a R T_F}{P_F}$ où $P_F = P_{\text{sat}}(T_F)$ ce qui donne $V_a = 2,74283 \times 10^{-3} \text{ m}^3$.

Nous avons donc $V_e = \sigma L - V_a = \underline{7,25712 \text{ m}^3}$ ce qui correspond à une quantité de vapeur d'eau $n = \frac{R T_F}{P_s(T_F) V_e} = \underline{3,34876 \text{ mol}} < n = 3,5 \text{ mol}$.

L'hypothèse est vérifiée puisqu'il y a assez d'eau pour vaporiser la quantité adéquate.

Finalement $\boxed{P_F = P_s(T_F)}$, $\boxed{n_{e,\text{vap}} = \underline{3,34876 \text{ mol}}}$ et $\boxed{x_F = \frac{V_e}{\sigma} = \underline{14,5143 \text{ cm}}}$.

► Transfert thermique.

Pour déterminer le transfert thermique Q nous allons étudier le système { air + eau } pour lequel le premier principe s'écrit : $\Delta U = Q$ car $W = 0$ étant donné qu'il s'agit d'une transformation isochore.

L'extensivité de l'énergie interne donne en plus $\Delta U = \Delta U_{\text{eau}} + \Delta U_{\text{air}}$.

→ *Calcul de ΔU_{air} .* C'est un gaz parfait nous avons donc $\Delta U_{\text{air}} = C_V \Delta T$ soit, avec l'expression de C_V et en faisant attention à la variation de température :

$$\Delta U_{\text{air}} = \frac{n_a R}{\gamma_a - 1} (T_F - T_I) = \underline{2,51006 \times 10^2 \text{ J}}$$

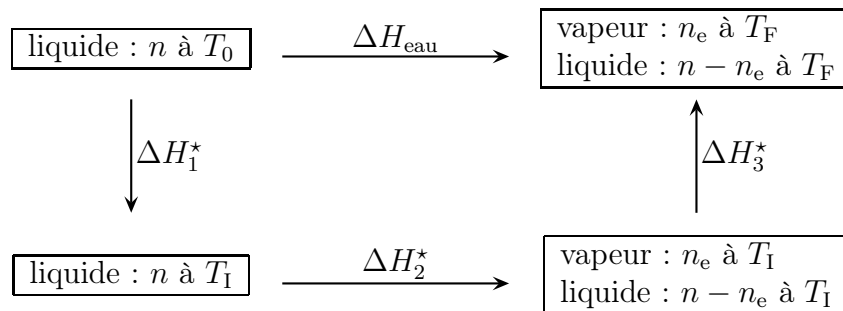
→ *Calcul de ΔU_{eau} .* Avec tout ce qui est changement d'état, mieux vaut utiliser l'enthalpie et une transformation fictive.

Écrivons la variation d'énergie interne sous la forme $\Delta U_{\text{eau}} = \Delta H_{\text{eau}} - \Delta(PV)_{\text{eau}}$.

En négligeant le volume de l'eau liquide dans l'état initial, nous avons :

$$-\Delta(PV) = -(P_F V_e - 0) = -P_F V_e = \underline{-9,43432 \times 10^2 \text{ J}}$$

Pour ΔH_{eau} on peut utiliser la suite de transformation fictive suivante.



Pour la transformation ①, il s'agit d'un réchauffement de la masse $n M$ d'eau liquide d'où :

$$\Delta H_1^* = n M c_e (T_1 - T_0) = \underline{2,63340 \times 10^2 \text{ J}}$$

La transformation ② consiste à la vaporisation de la masse $n_e M$ d'eau liquide en eau vapeur, donc :

$$\Delta H_2^* = n_e M \ell_v = \underline{1,44666 \times 10^5 \text{ J}}$$

Lors de la transformation ③ il y a un réchauffement d'une masse $(n - n_e) M$ d'eau liquide et d'une masse $n_e M$ d'eau vapeur, ce qui donne :

$$\Delta H_3^* = (n - n_e) M (T_F - T_1) + \frac{n_e R}{\gamma_e - 1} (T_F - T_1) = \underline{6,49655 \times 10^2 \text{ J}}$$

Finalement : $\Delta U = \Delta H_1^* + \Delta H_2^* + \Delta H_3^* - \Delta(PV) = \underline{1,70706 \times 10^5 \text{ J}}$.

► **Rassemblement.** $\boxed{Q = \Delta u_{\text{eau}} + \Delta U_{\text{air}} = \underline{1,70957 \times 10^5 \text{ J}}}$.

☞ *Remarque.* Nous constatons une fois de plus que ce qui « pompe » le plus d'énergie, c'est le changement d'état de l'eau. En effet $\frac{\Delta H_2^*}{Q} \simeq 85\%$, ce qui signifie que 85 % de l'énergie est utilisée à vaporiser l'eau. Les changements d'état sont donc bien des « réservoirs » énormes d'énergie, ce qui n'est autre que la raison pour laquelle l'enthalpie de changement d'état porte parfois le vocable évocateur de « chaleur latente ».

☼ Exercice 23

Il s'agit ici d'une machine à écoulement dont le but n'est ni de fournir un travail, ni de réaliser un transfert thermique mais de produire quelque chose : de l'azote liquide. Nous ne pourrions donc pas utiliser les définitions de rendement ou d'efficacité que nous connaissons pour les machines dithermes.

1. Dans l'état E_4 , nous avons $h_4 = x_4 h_{v(4)} + (1 - x_4) h_{\ell(4)}$ où $h_{v(4)}$ et $h_{\ell(4)}$ sont les enthalpies massiques de la vapeur et du liquide dans l'état 4.

Or nous constatons que les conditions de pression et de température sont identiques dans les trois états E_4 , E_5 et E_6 .

Comme en plus les états E_5 et E_6 sont respectivement du liquide et de la vapeur purs, nous avons $h_{v(4)} = h_6$ et $h_{\ell(4)} = h_5$.

Enfinement : $h_4 = x_4 h_6 + (1 - x_4) h_5$ (☹).

2. *Pas de difficulté particulière pour cette question. Elle met en œuvre un raisonnement très classique qu'il faut bien maîtriser.*

→ *Premier principe.* En remarquant que l'échangeur thermique constitue un dispositif identique à la détente de Joule-Thomson (à la seule différence près que les pressions à l'entrée et à la sortie des canalisations sont identiques), nous avons **après une démonstration qu'il faut refaire en DM ou en DS** $dH = \delta Q + \delta W'$ où δQ est le transfert thermique reçu de l'extérieur et $\delta W'$ est le travail des forces autres que celles de pression.

Comme $\delta Q = 0$ et $\delta W' = 0$, cela donne $dH = 0$.

→ *Simplification du dH.* Nous avons $dH = H(t + dt) - H(t)$.

En notant (Σ^*) le système ouvert constitué par le fluide contenu dans l'échangeur, nous avons :

$$H(t) = H^*(t) + h_6 dm_6 + h_2 dm_2 \quad \text{et} \quad H(t + dt) = H^*(t + dt) + h_1 dm_1 + h_3 dm_3$$

Comme le régime est stationnaire : $H^*(t + dt) = H^*(t)$.

Nous arrivons alors à : $h_1 dm_1 + h_3 dm_3 - (h_2 dm_2 + h_6 dm_6) = 0$.

→ *Lien entre les dm.* Considérons $6 \rightarrow 1$ dans la canalisation.

La masse de fluide contenue dans cette canalisation ne varie pas puisque le régime est stationnaire.

Dans ces conditions, la masse dm_1 de fluide qui en sort pendant la durée dt est égale à la masse dm_6 de fluide qui y entre et donc $dm_2 = dm_6$.

Nous pouvons montrer de même que $dm_2 = dm_3$ et $dm_3 = dm_4$.

Le rôle du séparateur étant de séparer les deux phases de l'état E_4 , s'il rentre la masse dm_4 de fluide, il en ressortira la masse $dm_6 = x_4 dm_4$ de vapeur et la masse $dm_5 = (1 - x_4) dm_4$ de liquide.

Ainsi $dm_6 = x_4 dm_2$.

→ *Rassemblement.* Enfinement, nous obtenons : $h_3 - h_2 + x_4 (h_1 - h_6) = 0$ (☺).

3. Les deux équations (☹) et (☺) constituent un système de deux équations à deux inconnues ($h_3 = h_4$). Les solutions sont :

$$x_4 = \frac{h_2 - h_5}{h_1 - h_5} = \underline{0,9280576} \quad \text{et} \quad h_4 = \frac{h_2(h_6 - h_5) + h_5(h_1 - h_6)}{h_1 - h_5} = \underline{214,0432 \text{ kJ.kg}^{-1}}$$

4. Nous avons pour les mêmes raisons que pour la première relation : $s_4 = x_4 s_6 + (1 - x_4) s_5$ et $s_4 = \underline{2,778705 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}} > s_3$.

Ce résultat n'est pas surprenant : puisque la détente est adiabatique il signifie simplement qu'elle est irréversible car $\Delta s = s_c$. Pour une détente de Joule-Thomson, rien que du très normal, somme toute.

5. En remarquant qu'ici aussi la situation dans le compresseur est analogue à celle de la détente de Joule-Thomson, nous avons : $dH = \delta Q + \delta W'$ où δQ est le transfert thermique reçu et $\delta W'$ le travail reçu par les forces autres que celles de pression.

En introduisant le système ouvert \mathcal{S}^* constitué par le fluide dans le compresseur, nous avons $\Delta H = H^*(t + dt) + dm_2 h_2 - H^*(t) - h_1 dm$.

Comme le régime est stationnaire, $H^*(t) = H^*(t + dt)$ et $dm_2 = dm$.

Nous avons alors, en introduisant le transfert thermique et le travail reçus par unité de masse : $h_2 - h_1 = q + w'$.

Comme la transformation est supposée réversible nous avons $dS = \delta S_{\text{éch}}$.

Avec le même raisonnement que ci-dessus, nous obtenons $dS = dm (s_2 - s_1)$.

Nous avons aussi $\delta S_{\text{éch}} = \frac{\delta Q}{T_{\text{surf}}}$ et, comme la transformation est isotherme, il n'y a pas de problème de définition de T_{surf} : $\delta S_{\text{éch}} = \frac{\delta Q}{T_1}$.

Finalement nous obtenons : $\underline{q = T_1 (s_2 - s_1)}$.

6. Le travail reçu par l'unité de masse de fluide entrant dans l'installation s'en déduit :

$$w' = h_2 - h_1 - q$$

Connaissant la masse m rentrant dans l'installation, nous avons la masse m_ℓ de liquide formé : $m_\ell = (1 - x_4) m$.

Dès lors nous en déduisons $m_\ell = (1 - x_4) \frac{\mathcal{P} \times \tau}{w'}$ en notant τ la durée de fonctionnement.

Nous trouvons $\underline{m_\ell = 55,24591 \text{ kg}}$.