

# Thermodynamique

## I - Ressources interactives

- L'essentiel du cours sous forme de cartes mémos : cartes réalisées par Christophe Cayssiols



Cartes utilisables pour les révisions de thermodynamique. Me demander s'il y a des notions qui vous sont inconnues : elles sont probablement hors-programme.

- Qmax : QCM direct d'applications de cours



Choisir d'abord le mode "j'apprends" puis éventuellement le mode "je révise". Ces QCM correspondent au programme de PCSI, certaines notions peuvent donc vous être inconnues : me demander en cas de doute.

- Vidéos de cours, réalisées par JJ. Fleck



Les vidéos "l'essentiel" et "démonstrations principales" sont particulièrement adaptées aux révisions. Toutefois, il s'agit du programme de PCSI : me demander si vous avez un doute sur le contenu.

## II - Rappels de cours

### II.A - Décrire un système thermodynamique

#### 1. Grandeurs d'état

Les grandeurs d'état sont des grandeurs permettant de décrire l'état actuel d'un système thermodynamique.

- ▷ les grandeurs **extensives**, proportionnelles à la quantité de matière du système (volume, masse, capacité thermique, ...). Additives lors de la réunion de deux systèmes.
- ▷ les grandeurs **intensives** qui ne dépendent pas de la "taille" du système (température, pression, concentration, grandeurs massiques / molaires, ...). Non-additives lors de la réunion de deux systèmes.

## 2. Grandeurs d'état thermoélastiques

Grandeur	Symbole	Unités SI	Conversions
Pression	$P$ (ou $p$ )	Pascal (Pa)	1 bar = $10^5$ Pa
Volume	$V$	Mètre cube ( $m^3$ )	1L = $10^{-3}$ $m^3$
Quantité de matière	$n$	Mole (mol)	
Température	$T$	Kelvin (K)	$T(K) = T(^{\circ}C) + 273,15$

## 3. Décrire un gaz parfait

▷ Équation d'état :  $PV = nRT$

▷ Un gaz parfait vérifie la première loi de Joule :  $U = U(T)$

▷ Un gaz parfait vérifie la seconde loi de Joule :  $H = H(T)$

▷ Relation de Mayer :  $C_p - C_v = nR$ . Les capacités thermiques d'un gaz parfait s'écrivent alors

$$C_v = \frac{nR}{\gamma - 1} \quad \text{et} \quad C_p = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1}$$

avec  $\gamma = C_p/C_v$

▷ Écarts au modèle du gaz parfait : diagramme d'Amagat  $PV = f(P)$

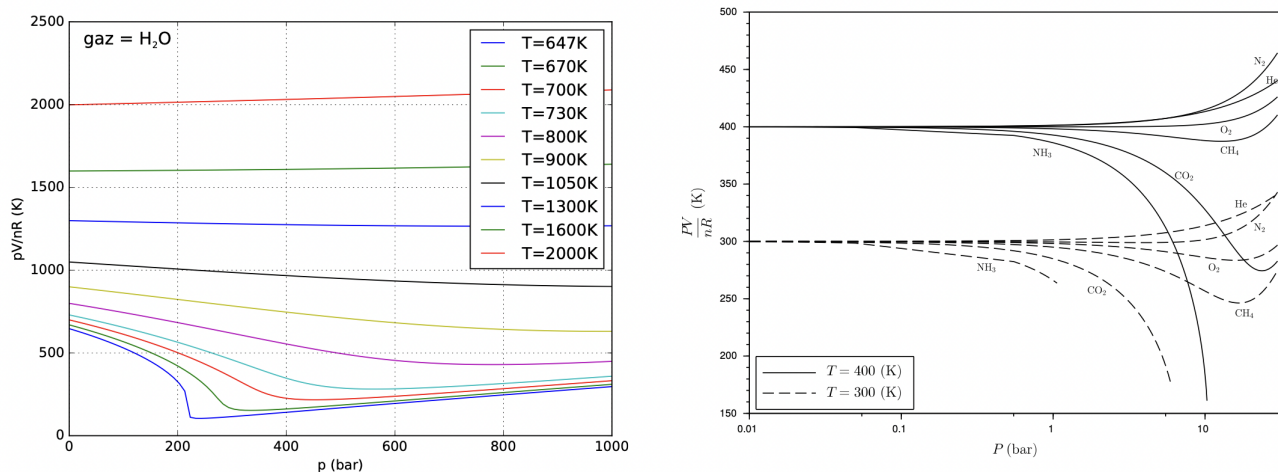


FIGURE 1 – Réseau d'isothermes de la vapeur d'eau  $H_2O$  (gauche) et diagramme d'Amagat de différents gaz à  $T = 300$  K et  $T' = 400$  K. On notera le comportement similaire des différents gaz à basse pression, ainsi que le comportement similaire à haute température. Ce comportement est celui d'un gaz parfait.

## 4. Décrire une phase condensée idéale

▷ Équation d'état :  $V = \text{cste}$  (**incompressible** et **indilatable**)

▷ Une phase condensée idéale vérifie la première loi de Joule :  $U = U(T)$

▷ Une phase condensée idéale vérifie la seconde loi de Joule :  $H = H(T)$

▷ Identification des capacités calorifiques  $C_p \approx C_v = C$

## 5. Décrire un corps pur diphasé

• **Diagramme de phases** (ou diagramme  $P, T$ ) : permet de cartographier les phases en présence en fonction de  $P$  et  $T$ . L'équilibre d'un corps pur diphasé ne peut avoir lieu que pour un point situé sur une frontière entre les différents domaines.

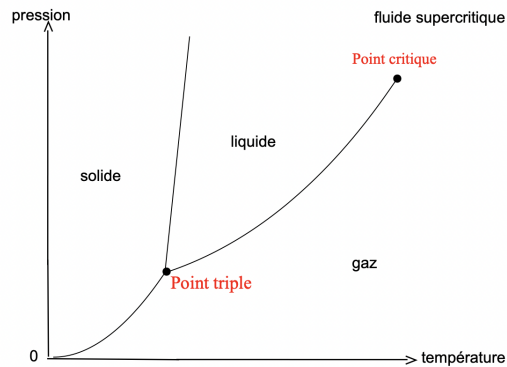


FIGURE 2 – Allure d'un diagramme (P,T). Pour quasiment tous les corps (sauf l'eau et quelques autres), la pente de la frontière solide-liquide est positive comme ici à droite.

- ▷ La courbe séparant solide/gaz est appelée **courbe de sublimation**.
- ▷ La courbe séparant solide/liquide est appelée **courbe de fusion**.
- ▷ La courbe séparant liquide/gaz est appelée **courbe de vaporisation**.

Points remarquables :

- ▷ le **point triple**, qui correspond à l'unique couple  $(P_{III}, T_{III})$  pour lequel les trois phases coexistent de manière stable.
- ▷ le **point critique**, qui correspond au couple  $(P_C, T_C)$  au-delà duquel les phases liquide et gaz sont indiscernables et ne forment plus qu'une unique phase appelée **fluide supercritique**.

• **Diagramme de Clapeyron** (ou diagramme  $P, v$ ) : permet de déterminer la composition des phases en présence.

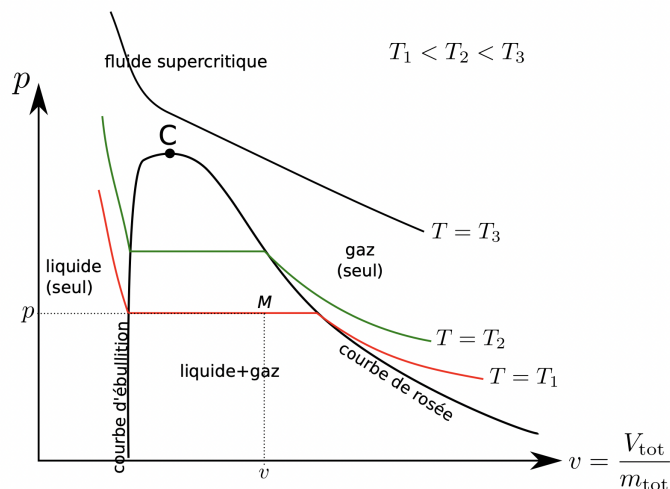


FIGURE 3 – Diagramme de Clapeyron pour l'équilibre liquide-vapeur d'un corps pur.

▷ Les courbes  $T = T_1, T_2$  ou  $T_3$  sont qualifiées d'**isothermes** (température maintenue constante).

▷ La **courbe de rosée** est le lieu où, si on part côté gaz et qu'on comprime ( $P$  augmente), la première goutte de liquide apparaît (d'où son nom).

▷ La **courbe d'ébullition** est le lieu où, si on part du côté liquide et qu'on détend ( $P$  diminue), la première bulle de vapeur apparaît (d'où son nom).

▷ La courbe en cloche, constituée de la courbe d'ébullition et de rosée, est appelée **courbe de saturation**. Sous cette cloche, il y a coexistence des deux phases. Les droites horizontales sous la cloche correspondent aux **paliers de changement d'état**. À gauche, liquide seul, à droite, gaz seul, au dessus du point C, le fluide est dans l'état supercritique, il passe indifféremment de la phase liquide à la phase gazeuse.

● **Théorème des moments** : permet, à l'aide du diagramme de Clapeyron donné, de déterminer les titres (fractions massiques) en vapeur et en liquide.

▷ Titre en vapeur :  $x_v = \frac{m_v}{m_{\text{tot}}}$

▷ Titre en liquide :  $x_l = \frac{m_l}{m_{\text{tot}}}$  avec  $x_v + x_l = 1$

▷ Théorème des moments :

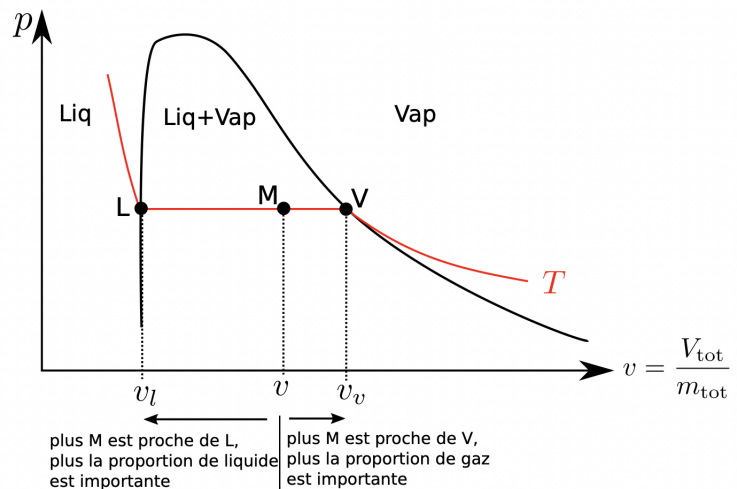
$$x_v = \frac{v - v_l}{v_v - v_l} \quad \text{et} \quad x_l = \frac{v_v - v}{v_v - v_l}$$

▷ Interprétation graphique :

Sur le diagramme ci-contre, on constate que plus le point  $M$  est proche du point  $V$ , plus  $v_v - v$  est petit, et donc plus  $x_l = \frac{v_v - v}{v_v - v_l}$  est petit (et  $x_v$  grand).

– si  $M$  est au point  $V$ , on a  $v = v_v$  et donc  $x_v = 1$  : tout est vapeur.

– si  $M$  est au point  $L$ , on a  $v = v_l$  et donc  $x_l = 1$  : tout est liquide.



On peut écrire, en terme de longueurs :

$$x_v = \frac{LM}{LV} \quad \text{et} \quad x_l = \frac{MV}{LV}$$

## II.B - Premier principe de la thermodynamique

### 1. Énergie interne

#### Énoncé du premier principe de la thermodynamique

Pour tout système thermodynamique fermé, il existe une **fonction d'état extensive** appelée **énergie interne**, notée  $U$ , dont la variation entre deux états est donnée par la relation

$$\Delta U = W + Q$$

où  $W$  et  $Q$  désignent respectivement le travail et le transfert thermique.

#### • Remarques sur cet énoncé :

- ▷ le premier principe renseigne sur les **échanges d'énergie** d'un système au cours d'une transformation.
- ▷ cette écriture est valable dans le cas d'un système au repos macroscopique ( $\Delta E_c = 0$ ) et en l'absence de champs extérieurs ( $\Delta E_p = 0$ ).
- ▷ dans le cas d'une transformation infinitésimale,

$$dU = \delta W + \delta Q$$

- ▷ "d" indique une différentielle exacte, alors que "δ" désigne une variation infinitésimale, qui indique que le travail et le transfert thermique dépendent du chemin suivi lors de la transformation, alors que  $U$  ne dépend que de l'état initial et de l'état final : c'est une fonction d'état.  $W$  et  $Q$  ne sont pas des fonctions d'état !

#### • Travail élémentaire des forces de pression :

$$\delta W_p = -P_{\text{ext}} dV$$

#### • Variation d'énergie interne d'un gaz parfait :

$$\Delta U_{G.P} = C_v \Delta T = \frac{nR}{\gamma - 1} \Delta T$$

#### • Variation d'énergie interne d'une phase condensée :

$$\Delta U_{P.C} = C \Delta T$$

### 2. Enthalpie

#### Énoncé du premier principe, version $H$

Pour tout système thermodynamique fermé, il existe une **fonction d'état extensive** appelée **enthalpie**, notée  $H = U + PV$ , dont la variation entre deux états au cours d'une transformation **monobare** avec équilibre mécanique à l'état initial et à l'état final est donnée par la relation

$$\Delta H = W' + Q$$

où  $W'$  et  $Q$  désignent respectivement les travaux autres que ceux des forces de pression, et le transfert thermique.

- **Remarques sur cet énoncé :**

- ▷ l'enthalpie s'exprime en J
- ▷ dans le cas d'une transformation infinitésimale,

$$dH = \delta W' + \delta Q$$

- ▷ dans la plupart des cas,  $W' = 0$  donc la variation d'enthalpie s'identifie au transfert thermique :

$$\Delta H = Q$$

(si un travail électrique est fourni au système, alors  $\delta W' = P_{\text{elec}} dt$ )

- **Variation d'enthalpie d'un gaz parfait :**

$$\Delta H_{\text{G.P}} = C_p \Delta T = \frac{\gamma n R}{\gamma - 1} \Delta T$$

- **Variation d'enthalpie d'une phase condensée :**

$$\Delta H_{\text{P.C}} = C \Delta T$$

- **Variation d'enthalpie lors d'un changement d'état :**

$$\Delta H_{1 \rightarrow 2}(T) = m \Delta_{1 \rightarrow 2} h(T)$$

avec  $\Delta_{1 \rightarrow 2} h$  désigne l'enthalpie massique de changement d'état à la température  $T$  du corps considéré.

## II.C - Second principe de la thermodynamique

### Énoncé du second principe de la thermodynamique

Pour tout système thermodynamique fermé, il existe une **fonction d'état extensive** appelée **entropie**, notée  $S$ , dont la variation entre deux états est donnée par la relation

$$\Delta S = S_e + S_c$$

où  $S_e$  et  $S_c$  désignent respectivement l'entropie échangée et l'entropie créée.

- **Remarques sur cet énoncé :**

- ▷ l'entropie  $S$  s'exprime en  $\text{J.K}^{-1}$
- ▷ l'**entropie échangée** s'écrit, dans le cas d'un système en contact avec un thermostat à  $T_0$

$$S_e = \frac{Q}{T_0}$$

- ▷ l'**entropie créée** est nécessairement positive, et est nulle dans le cas d'une transformation **réversible** :

$$S_c \geq 0$$

▷ pour une transformation infinitésimale,

$$dS = \frac{\delta Q}{T_0} + \delta S_c$$

● **Entropies du gaz parfait :**

▷ en coordonnées  $(T, V)$  :

$$\Delta S = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln \frac{T_f}{T_i} + nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

▷ en coordonnées  $(P, V)$  :

$$\Delta S = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln \frac{P_f}{P_i} + \frac{\gamma nR}{\gamma - 1} \ln \frac{V_f}{V_i}$$

▷ en coordonnées  $(P, T)$  :

$$\Delta S = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1} \ln \frac{T_f}{T_i} - nR \ln \frac{P_f}{P_i}$$

● **Entropie d'une phase condensée :**

$$\Delta S = C \ln \frac{T_f}{T_i}$$

Ces relations ne sont pas à connaître : elles seront rappelées dans les énoncés. Il s'agira de choisir judicieusement l'expression la plus adaptée au problème (i.e, celle qui se réduit à la forme la plus simple).

● **Lois de Laplace :**

Pour une transformation **adiabatique réversible** d'un gaz parfait (ou **isentropique**), on peut écrire :

$$\boxed{PV^\gamma = \text{cste} \quad ; \quad TV^{\gamma-1} = \text{cste} \quad ; \quad T^\gamma P^{1-\gamma} = \text{cste}}$$

● **Entropie de changement d'état :**

$$\boxed{\Delta S_{1 \rightarrow 2}(T) = m \Delta s_{1 \rightarrow 2}(T) = \frac{\Delta H_{1 \rightarrow 2}(T)}{T}}$$

avec  $\Delta s_{1 \rightarrow 2}$  l'entropie massique de changement d'état. Si l'on passe d'une phase  $\varphi_1$  plus ordonnée à une phase  $\varphi_2$  moins ordonnée (vaporisation, fusion), alors  $\Delta S_{1 \rightarrow 2} > 0$  ("on augmente le désordre").

## II.D - Résumé des transformations

Transformation	Traduction mathématique	Conséquences
Isotherme	$T = \text{cste}$	$W_p = -nRT \ln V_f/V_i$ et $\Delta U = 0$
Isobare	$P = \text{cste}$	$W_p = -P(V_f - V_i)$
Isochore	$V = \text{cste}$	$W_p = 0$ et $\Delta U = Q$
Monotherme	$T_{\text{ext}} = \text{cste}$	
Monobare	$P_{\text{ext}} = \text{cste}$	$W_p = -P_{\text{ext}}(V_f - V_i)$
Adiabatique	$Q = 0$	$\Delta H = 0$ et $S_e = 0$
Réversible	$P_{\text{ext}} = P$ et $T_{\text{ext}} = T$	$S_c = 0$
Adiabatique et réversible (isentropique)	$\Delta S = 0$	Lois de Laplace

## II.E - Machines thermiques dithermes

### 1. Principes de la thermodynamique sur un cycle

▷ **Premier principe** :  $\Delta U = 0$ , soit

$$W_{\text{cycle}} + \sum_i Q_i = 0$$

▷ **Second principe** :  $\Delta S = 0$ , on en déduit l'**inégalité de Clausius**

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

### 2. Diagramme de Watt

#### • Différentes transformations

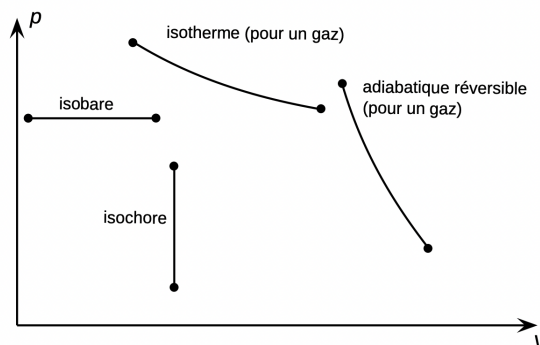


FIGURE 4 – Différentes transformations représentées dans le diagramme de Watt ( $P$ ,  $V$ )

**Remarque** : la pente d'une adiabatique réversible est plus forte que celle d'une isotherme (car  $\gamma > 1$ ).



### • Travail des forces de pression

Sur un cycle, on a :

$$W_{\text{cycle}} = -\mathcal{A}_{\text{cycle}}$$

avec  $\mathcal{A}_{\text{cycle}}$  l'aire enfermée dans le cycle dans le diagramme de Watt.

- ▷ si le cycle est parcouru dans le sens horaire, il s'agit d'un cycle **moteur** ("sens des heures")
- ▷ si le cycle est parcouru dans le sens trigo, il s'agit d'un cycle **récepteur** ("trigo = frigo")

### 3. Le moteur ditherme

#### • Sens des échanges

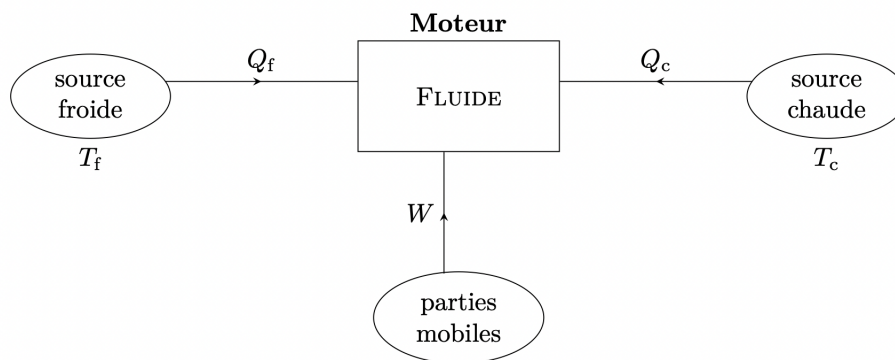


FIGURE 5 – Diagramme des échanges d'énergie d'un moteur ditherme

- ▷  $W < 0$  : le moteur cède un travail au milieu extérieur
- ▷  $Q_c > 0$  : le moteur reçoit un transfert thermique de la part de la source chaude
- ▷  $Q_f < 0$  : le moteur cède un transfert thermique vers la source froide

#### • Rendement

▷ De manière générale, le rendement  $\eta$  est défini par

$$\eta = \frac{\text{''grandeur énergétique utile''}}{\text{''grandeur énergétique coûteuse''}}$$

▷ Pour le moteur ditherme,

$$\eta = \frac{-W}{Q_c}$$

▷ **Théorème de Carnot** : le rendement d'un moteur ditherme est nécessairement inférieur au rendement de Carnot  $\eta_c$  d'une telle machine, atteint dans le cas d'un cycle réversible :

$$\eta_c = 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

▷ Rendements usuels :  $\eta \approx 0,2 - 0,3$

## 4. La machine frigorifique ditherme

### • Sens des échanges

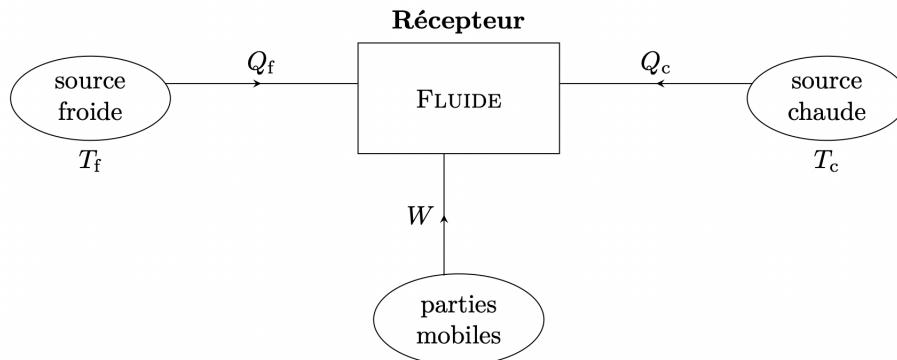


FIGURE 6 – Diagramme des échanges d'énergie d'une machine frigorifique ditherme

- ▷  $W > 0$  : la machine frigorifique reçoit un travail
- ▷  $Q_c < 0$  : la machine frigorifique cède un transfert thermique à la source chaude
- ▷  $Q_f > 0$  : la machine frigorifique reçoit un transfert thermique de la part de la source froide

### • Efficacité

- ▷ Pour la machine frigorifique ditherme, on parle d'efficacité :

$$e = \frac{Q_f}{W}$$

- ▷ **Théorème de Carnot** : l'efficacité d'une machine frigorifique ditherme est nécessairement inférieure à l'efficacité de Carnot  $e_c$  d'une telle machine, atteinte dans le cas d'un cycle réversible :

$$e_c = \frac{T_f}{T_c - T_f}$$

- ▷ Efficacités usuelles :  $3 < e < 4$

## III - Les démonstrations essentielles

1. Estimer le nombre de particules dans un litre d'eau et un litre d'air dans les conditions normales de température et de pression.
2. Etablir l'expression du travail des forces de pression pour un gaz parfait dans le cas d'une transformations monobare, isochore, et isotherme.
3. Un glaçon, de masse  $m_1$  et température  $T_1$ , est sorti du congélateur pour être mis dans un verre contenant une boisson au choix de l'étudiant, de masse  $m_2$  et température  $T_2$ . On suppose que le glaçon fond totalement et rapidement, ce qui permet de négliger les transferts thermiques avec l'air. Déterminer la température finale  $T_F$  du breuvage..
4. À partir de la loi de Laplace  $PV^\gamma = \text{cste}$ , établir les deux autres.

5. Établir l'inégalité de Clausius dans le cas d'une machine ditherme.
6. Établir l'impossibilité d'un moteur monotherme (énoncé de Thomson du second principe).
7. Établir l'expression du rendement de Carnot d'un moteur ditherme.
8. Établir l'expression de l'efficacité de Carnot d'une machine frigorifique ditherme.
9. **Pompe à chaleur** : établir le sens des échanges d'énergie, l'expression de l'efficacité ainsi que de l'efficacité de Carnot associée.

## IV - Exercices essentiels

### Exercice n°1 : Comparaison de deux vaporisations

Cet exercice, purement théorique mais conceptuellement important, a pour but de comparer deux transformations de vaporisation de 1kg d'eau, schématisées figure 7. L'eau est supposée initialement à  $T_{\text{vap}} = 100^\circ\text{C}$  sous forme entièrement liquide, et elle se vaporise totalement au contact d'un thermostat de température  $T_{\text{ext}} = T_{\text{vap}} + \epsilon$  qui impose la vaporisation de la masse d'eau. On suppose  $\epsilon \ll T_{\text{vap}}$ , ce qui permet de faire l'approximation que la température finale est égale à  $T_{\text{vap}}$ .

Données :  $\Delta_{\text{vap}}h = 2,3 \cdot 10^6 \text{ J/kg}$ ,  $M = 18 \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol}$ .

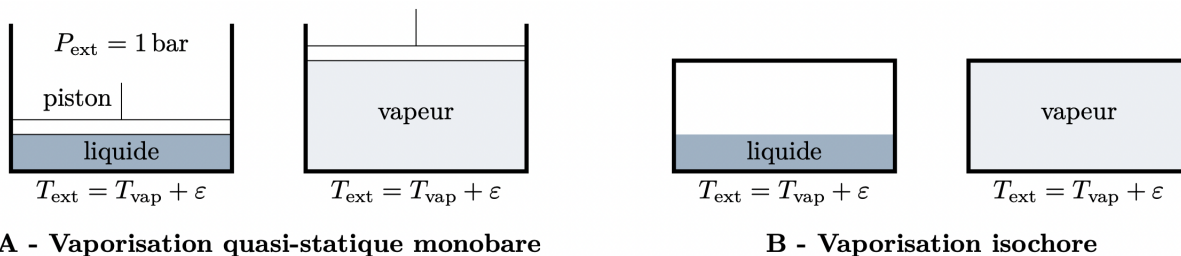


FIGURE 7 – Deux façons de vaporiser l'eau

#### ● Vaporisation quasistatique monobare

L'eau est placée dans une enceinte fermée par un piston pouvant se déplacer sans frottement. Le volume initial est tel que l'eau occupe tout l'espace, supposé négligeable devant le volume final. L'eau se vaporise lentement, conduisant à une augmentation progressive de volume.

1. Déterminer la pression  $P_f$  et le volume final  $V_f$ .
2. En déduire le travail  $W$  reçu par l'eau au cours de la transformation. Commenter son signe.
3. Procéder au bilan d'enthalpie de la transformation. En déduire le transfert thermique  $Q$  reçu par l'eau au cours de la transformation. Commenter son signe.
4. Procéder au bilan d'énergie de la transformation.
5. Procéder au bilan d'entropie de la transformation. En déduire l'entropie créée  $S_c$ .

#### ● Vaporisation dans une enceinte isochore

L'eau est cette fois placée dans une enceinte indéformable, initialement vide, de volume  $V_0$  constant égal au volume  $V_f$  déterminé précédemment. L'eau s'y vaporise très rapidement. Les grandeurs relatives à cette seconde transformation seront repérées d'un « prime ».

6. Déterminer  $P'_f$  sans calcul.
7. Que vaut le travail  $W'$  reçu par l'eau au cours de la transformation ?
8. En utilisant astucieusement les résultats de la première partie, calculer le transfert thermique  $Q'$ . Comparer  $Q$  et  $Q'$ .
9. Procéder au bilan d'entropie de la transformation. En déduire l'entropie créée  $S'_c$ .
10. Identifier une relation entre l'entropie créée  $S'_c$  dans la seconde transformation et le travail  $W$  échangé dans la première. Interpréter physiquement.

### Exercice n°2 : Mesure calorimétrique de l'enthalpie de fusion de l'eau

Cet exercice propose d'analyser une expérience permettant de mesurer l'enthalpie massique de fusion de l'eau. Les opérations suivantes sont réalisées dans un calorimètre :

- ▷ Mélanger une masse  $m_0 = 50$  g d'eau chaude ( $T_{\text{ch}} = 50$  °C) avec la même masse  $m_0$  d'eau à température ambiante ( $T_{\text{amb}} = 20$  °C).
  - ▷ Après quelques minutes, la température de l'eau ne varie plus et vaut  $T_1 = 32$  °C.
  - ▷ Ajouter un glaçon partiellement fondu et séché. Le glaçon est pesé après séchage et juste avant d'être ajouté au calorimètre : on mesure  $m = 15$  g.
  - ▷ Après quelques minutes, le glaçon a totalement fondu, la température de l'eau ne varie plus et vaut  $T_2 = 20$  °C.
1. Rappeler ce qu'est un calorimètre et les caractéristiques des transformations qui y ont lieu.
  2. Déterminer la température théorique  $T_{1,\text{th}}$  qui serait mesurée en fin de première étape si la capacité thermique du calorimètre était négligeable.
  3. En reprenant le raisonnement, déterminer la valeur en eau  $\mu$  du calorimètre, c'est-à-dire la masse d'eau équivalente qui aurait la même capacité thermique que le calorimètre.
  4. Justifier que faire fondre partiellement le glaçon et le sécher permet de considérer qu'il est formé uniquement de glace à température  $T_{\text{fus}} = 0$  °C.
  5. En déduire l'enthalpie massique de fusion de l'eau.

### Exercice n°3 : Possibilité d'un cycle

On raisonne sur une quantité de matière  $n = 1$  mol de gaz parfait qui subit la succession de transformations (idéalisées) suivantes :

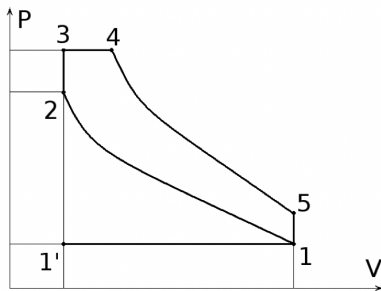
- ▷ A  $\rightarrow$  B : détente isotherme de  $P_A = 2$  bar et  $T_A = 300$  K jusqu'à  $P_B = 1$  bar en restant en contact avec un thermostat de température  $T_0 = T_A$  ;
- ▷ B  $\rightarrow$  C : évolution isobare jusqu'à  $V_C = 20,5$  L toujours en restant en contact avec le thermostat à  $T_0$  ;
- ▷ C  $\rightarrow$  A : compression adiabatique réversible jusqu'à revenir à l'état A.

Le coefficient isentropique  $\gamma$  est pris égal à  $7/5$ .

1. Représenter ce cycle dans le diagramme de Watt ( $P, V$ ).
2. À partir du diagramme, déterminer le signe du travail total des forces de pression au cours du cycle. En déduire s'il s'agit d'un cycle moteur ou d'un cycle récepteur.

- Déterminer l'entropie créée entre A et B. Commenter.
- Calculer la température en C, le travail  $W_{BC}$  et le transfert thermique  $Q_{BC}$  reçus par le gaz au cours de la transformation BC. En déduire l'entropie échangée avec le thermostat ainsi que l'entropie créée. Conclure : le cycle proposé est-il réalisable ? Le cycle inverse l'est-il ?

### Exercice n°4 : Moteur diesel à double combustion



Dans les moteurs Diesel à double combustion, le cycle décrit par le mélange air-carburant est modélisable par celui d'un système fermé représenté en coordonnées de Watt ci-contre. Après la phase d'admission  $1' \rightarrow 1$  qui amène le mélange au point 1 du cycle, celui-ci subit une compression adiabatique supposée réversible jusqu'au point 2. Après injection du carburant en 2, la combustion s'effectue d'abord de façon isochore de 2 à 3 puis se poursuit de façon isobare de 3 à 4. La phase de combustion est suivie d'une détente adiabatique à nouveau prise réversible de 4 à 5, puis d'une phase d'échappement isochore  $5 \rightarrow 1$  puis isobare  $1 \rightarrow 1'$ .

Au point 1 du cycle, la pression  $p_m = 1,0$  bar et la température  $T_m = 293$  K sont minimales. La pression maximale, aux points 3 et 4, est  $p_M = 60$  bar et la température maximale, au point 4, vaut  $T_M = 2073$  K. Le rapport volumétrique de compression vaut  $\beta = V_M/V_m = 17$ .

On suppose que le mélange air-carburant se comporte exactement comme l'air, c'est-à-dire comme un gaz parfait diatomique de masse molaire  $M = 29 \text{ g.mol}^{-1}$ , et de capacités thermiques respectives  $C_p$  et  $C_v$ , et on note  $\gamma = C_p/C_v = 1,4$ .

- Exprimer les températures  $T_2$ ,  $T_3$  et  $T_5$  en fonction de  $p_m$ ,  $p_M$ ,  $T_m$ ,  $T_M$  et  $\beta$ . Calculer les valeurs.
- Calculer le transfert thermique massique  $q_c$  reçu par l'air au cours de la phase de combustion  $2 \rightarrow 4$ .
- Calculer le transfert thermique massique  $q_f$  échangé avec le milieu extérieur entre les points 5 et 1.
- En déduire le travail massique  $w$  échangé au cours d'un cycle.
- Définir et calculer le rendement de ce moteur. Commenter la valeur trouvée.

### Exercice n°5 : Masse posée sur un piston

Oral banque PT

Considérons une enceinte hermétique, diatherme, fermée par un piston de masse négligeable pouvant coulisser sans frottement. Cette enceinte contient un gaz supposé parfait. Elle est placée dans l'air, à température  $T_0$  et pression  $P_0$ .

- On place une masse  $m$  sur le piston. Déterminer les caractéristiques du gaz une fois l'équilibre thermique et mécanique atteint.
- Déterminer le transfert thermique échangé  $Q$  et l'entropie créée.
- On réalise la même expérience, mais en  $N$  étapes successives, par exemple en ajoutant du sable "grain à grain". Déterminer l'entropie créée dans la limite  $N \rightarrow \infty$ .

## V - Correction des exercices

### Exercice n°1 : Comparaison de deux vaporisations

#### • Vaporisation quasistatique monobare

1. Le piston pouvant se déplacer librement, il est à l'équilibre mécanique à l'état final, d'où

$$P_f = P_{\text{ext}}$$

En assimilant la vapeur à un gaz parfait, on en déduit

$$V_f = \frac{nRT_{\text{vap}}}{P_{\text{ext}}} \quad \text{d'où} \quad \boxed{V_f = \frac{mRT_{\text{vap}}}{MP_{\text{ext}}} = 1,7 \text{ m}^3}$$

2. La transformation étant monobare, on a

$$W = -P_{\text{ext}} \int_i^f dV \quad \text{soit} \quad \boxed{W = -P_{\text{ext}}(V_f - V_i)}$$

On trouve  $W < 0$ , ce qui est cohérent : comme la vapeur repousse le piston, elle lui cède de l'énergie.

3. Le travail  $W$  est exercé par les forces de pression, il n'apparaît donc pas dans le bilan d'enthalpie qui s'écrit

$$\Delta H = Q = 0 = m\Delta_{\text{vap}}h$$

On trouve  $Q > 0$ , ce qui est cohérent : pour que l'eau se vaporise, il faut qu'elle reçoive de l'énergie de la part de l'extérieur.

4. Le bilan d'énergie interne inclut tous les travaux échangés par le système, donc

$$\Delta U = W + Q = -P_{\text{ext}}(V_f - V_i) + m\Delta_{\text{vap}}h$$

5. L'entropie échangée est reliée au transfert thermique,

$$S_e = \frac{Q}{T_{\text{vap}} + \epsilon} \approx \frac{Q}{T_{\text{vap}}} = \frac{m\Delta_{\text{vap}}h}{T_{\text{vap}}}$$

Comme il s'agit d'un changement d'état monobare, la variation d'entropie du système vaut

$$\Delta S = m\Delta_{\text{vap}}s = \frac{m\Delta_{\text{vap}}h}{T_{\text{vap}}}$$

Le bilan d'entropie s'écrit donc

$$\Delta S = S_e + S_c \quad \text{d'où} \quad \boxed{S_c = 0}$$

On retrouve qu'un changement d'état isotherme et isobare est réversible, c'est-à-dire qu'il a lieu sans création d'entropie. On peut constater mathématiquement que ce résultat est rendu possible par l'hypothèse  $T_{\text{vap}} + \epsilon \approx T_{\text{vap}}$  : dès qu'il y a un écart de température entre le thermostat et le système, des inhomogénéités de température apparaissent, ce qui rend la transformation irréversible.

#### • Vaporisation isochore

**6.** Le volume et la température finaux sont les mêmes dans les deux transformations, donc la pression finale est nécessairement la même d'après l'équation d'état des gaz parfaits,

$$P'_f = P_f = P_{\text{ext}}$$

**7.** Il n'y a aucune pression ni aucune pièce mobile à même de s'opposer à la vaporisation de l'eau. Le travail qu'elle reçoit est donc nul,

$$W' = 0$$

**8.** L'état initial et l'état final sont les mêmes dans les deux transformations, donc les variations des fonctions d'état sont les mêmes également. Ainsi, le bilan d'énergie interne s'écrit

$$\Delta U = W' + Q' = -P_{\text{ext}}(V_f - V_i) + m\Delta_{\text{vap}}h$$

On en déduit donc

$$Q' = -P_{\text{ext}}(V_f - V_i) + m\Delta_{\text{vap}}h$$

On constate que  $Q \neq Q'$  : c'est normal, la chaleur échangée n'est pas une fonction d'état et dépend de la transformation qui a réellement lieu.

**9.** L'entropie est une fonction d'état, donc  $\Delta S$  prend la même valeur dans les deux transformations :

$$\Delta S = \frac{m\Delta_{\text{vap}}h}{T_{\text{vap}}}$$

En revanche, l'entropie échangée dépend de la transformation et vaut

$$S'_e = \frac{Q'}{T_{\text{vap}} + \epsilon} \quad \text{soit} \quad S_e = \frac{-P_{\text{ext}}(V_f - V_i) + m\Delta_{\text{vap}}h}{T_{\text{vap}}}$$

D'après le second principe,

$$\Delta S = S'_e + S'_c \quad \text{soit} \quad S'_c = \Delta S - S'_e$$

ce qui conduit à

$$S'_c = \frac{P_{\text{ext}}(V_f - V_i)}{T_{\text{vap}}}$$

L'entropie créée est bien sûr positive comme il se doit !

**10.** On constate que

$$S'_c = \frac{|W'|}{T_{\text{vap}}}$$

La deuxième transformation ne permet pas de récupérer de travail, au contraire de la première ... alors qu'il y a une création d'entropie. L'égalité ci-dessus suggère que la création d'entropie au cours d'une transformation quantifie l'énergie qui aurait pu être récupérée sous forme de travail si la transformation avait été réversible. Au lieu de cela, cette énergie utilisable a été dissipée dans l'environnement sous forme de transfert thermique : on dit qu'elle a été **dégradée**.

► **Conclusion : quand de l'entropie est créée, c'est que de l'énergie est mal utilisée.**

**Exercice n°2 : Mesure calorimétrique de l'enthalpie de fusion de l'eau**

**1.** Un calorimètre est un récipient thermiquement isolé sur toutes ses parois, et dont le couvercle est simplement posé. Les transformations dans un calorimètre sont donc supposées adiabatiques et isobares.

**2.** On raisonne sur un système composé de la masse  $m_0$  d'eau chaude et de la masse  $m_0$  d'eau à température ambiante. La transformation étant isobare, on réalise un bilan d'enthalpie. On cherche uniquement la température finale, donc on raisonne sur l'ensemble de la transformation. La transformation est adiabatique et sans travail, donc le premier principe s'écrit

$$\Delta H = Q = 0$$

Par additivité, l'enthalpie d'un système composé est égale à la somme des enthalpies des sous-systèmes, d'où on déduit que c'est également vrai pour les variations. Ainsi,

$$\Delta H = \Delta H_{\text{eau chaude}} + \Delta H_{\text{eau froide}} = m_0 c (T_{1,\text{th}} - T_{\text{ch}}) + m_0 c (T_{1,\text{th}} - T_{\text{amb}})$$

Conclusion : par identification

$$0 = m_0 c (T_{1,\text{th}} - T_{\text{ch}}) + m_0 c (T_{1,\text{th}} - T_{\text{amb}}) \quad \text{d'où} \quad \boxed{T_{1,\text{th}} = \frac{T_{\text{ch}} + T_{\text{amb}}}{2} = 35 \text{ }^\circ\text{C}}$$

**3.** Le raisonnement est identique à la question précédente, si ce n'est qu'il faut cette fois inclure le calorimètre dans système, en le supposant initialement à température ambiante. Le bilan enthalpique s'écrit désormais

$$\Delta H = 0 = m_0 c (T_1 - T_{\text{ch}}) + m_0 c (T_1 - T_{\text{amb}}) + \mu c (T_1 - T_{\text{amb}})$$

ce qui donne

$$\mu = -\frac{m_0 (T_1 - T_{\text{ch}}) + m_0 (T_1 - T_{\text{amb}})}{T_1 - T_{\text{amb}}} \quad \text{donc} \quad \boxed{\mu = m_0 \frac{T_{\text{ch}} + T_{\text{amb}} - 2T_1}{T_1 - T_{\text{amb}}} = 25 \text{ g}}$$

**4.** Pour que le glaçon soit de façon certaine à  $0 \text{ }^\circ\text{C}$ , il faut qu'il soit directement extrait d'un système dans lequel les phases liquide et solide coexistent, d'où l'intérêt de le faire fondre partiellement. Le sécher est une précaution (traditionnelle mais peu utile en pratique) qui permet de garantir qu'on n'ajoute que de la glace, et pas du tout d'eau liquide, au contenu du calorimètre.

**5.** On raisonne sur un système composé de la masse équivalente d'eau  $2m_0 + \mu$  initialement à la température  $T_1$  et du glaçon de masse  $m$ . La transformation étant isobare, on réalise un bilan d'enthalpie. On ne s'intéresse qu'aux états initial et final, donc on raisonne sur l'ensemble de la transformation. La transformation est adiabatique et sans travail,

$$\Delta H = Q = 0$$

L'eau initialement liquide ne fait que se refroidir, alors que le glaçon fond puis se réchauffe. Par additivité de l'enthalpie,

$$\Delta H = (2m_0 + \mu)c(T_2 - T_1) + m\Delta_{\text{fus}}h + mc(T_2 - T_{\text{fus}})$$

Par identification,

$$(2m_0 + \mu)c(T_2 - T_1) + m\Delta_{\text{fus}}h + mc(T_2 - T_{\text{fus}}) = 0$$

d'où



$$\Delta_{\text{fus}}h = -\frac{mc(T_2 - T_{\text{fus}}) + (2m_0 + \mu)c(T_2 - T_1)}{m} = 330 \text{ kJ/kg}$$

### Exercice n°3 : Possibilité d'un cycle

1. Pour placer le point  $A$ , on calcule le volume :

$$V_A = \frac{nRT_A}{P_A} = 12\text{L}$$

▷ Pour placer le point  $B$ , on applique de nouveau la loi des gaz parfaits avec  $T_B = T_A$  puisque la transformation est isotherme :

$$V_B = \frac{nRT_A}{P_B} = 25\text{L}$$

▷ Les deux coordonnées du point  $C$  sont connues.

Pour tracer les courbes, on sait que l'allure d'une isotherme d'un gaz parfait est une hyperbole car  $P \propto 1/V$  et qu'une adiabatique réversible (partie  $AC$ ) est plus pentue car  $P \propto 1/V^\gamma$  avec  $\gamma > 1$ .

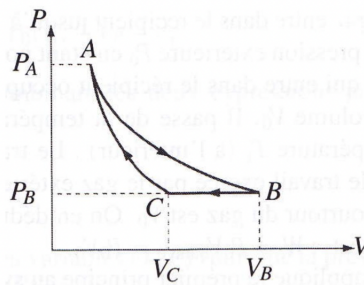


FIGURE 8 – Tracé du cycle dans le diagramme de Watt

2. En valeur absolue, le travail des forces de pression au cours d'une transformation correspond à l'aire sous la courbe représentant cette transformation dans le diagramme de Watt. Il est positif si le volume diminue au cours de la transformation et négatif s'il augmente. Ici, les deux transformations  $BC$  et  $CA$  comptent positivement et la transformation  $AB$  compte négativement. On voit sur le diagramme que l'aire sous  $AB$  est supérieure à la somme des aires sous  $BC$  et  $CA$ , le travail des forces de pression est globalement négatif sur l'ensemble du cycle. Cela indique que le système fournit effectivement du travail à l'extérieur : **il s'agit d'un moteur.**

3. La transformation  $AB$  est une isotherme, le plus judicieux pour calculer la variation d'entropie  $\Delta S_{AB}$  est donc d'utiliser une expression de l'entropie impliquant  $T$  qui s'élimine, par exemple

$$\Delta S_{AB} = nR \ln \frac{P_A}{P_B}$$

Calculons maintenant l'entropie échangée, à partir du transfert thermique et donc du premier principe,

$$\Delta U_{AB} = Q_{AB} + W_{AB}$$

Comme il s'agit d'une transformation isotherme d'un gaz parfait,

$$\Delta U_{AB} = C_v \Delta T = 0 \quad \text{d'où} \quad Q_{AB} = -W_{AB}$$

Calculons alors le travail échangé  $W_{AB}$  en supposant la transformation quasi-statique

$$W_{AB} = - \int_{AB} P_{\text{ext}} dV = - \int_{AB} P dV = -nRT_A \int_{AB} \frac{dV}{V}$$

ce qui conduit, après utilisation de l'équation d'état des gaz parfaits :

$$W_{AB} = -nRT_A \ln \frac{P_B}{P_A} \quad \text{soit} \quad Q_{AB} = nRT_A \ln \frac{P_B}{P_A}$$

On en déduit l'entropie échangée avec le thermostat de température  $T_0 = T_A$  au cours de la transformation  $AB$ ,

$$S_e = \frac{Q_{AB}}{T_0} = nR \ln \frac{P_B}{P_A}$$

On remarque alors que  $\Delta S = S_e$ , c'est-à-dire que  $S_c = 0$  : la transformation  $AB$  est **réversible**.

**4.** D'après l'équation d'état du gaz parfaits

$$T_c = \frac{P_B V_c}{nR} = 2,5 \cdot 10^2 \text{K}$$

La transformation est isobare, donc le travail reçu s'écrit

$$W_{BC} = -P_B(V_C - V_B) = 4,4 \cdot 10^2 \text{J}$$

Enfin, le transfert thermique se déduit du premier principe, par exemple en termes d'enthalpie,

$$Q_{BC} = \Delta H_{BC} = C_p(T_C - T_B) \quad \text{d'où} \quad Q_{BC} = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1}(T_C - T_B) = -1,6 \text{kJ}$$

L'entropie échangée s'en déduit directement,

$$S_{e,BC} = \frac{Q_{BC}}{T_0} = -5,2 \text{J/K}$$

Pour calculer l'entropie créée, il faut d'abord calculer la variation d'entropie du gaz entre  $B$  et  $C$ , ce qui se fait avec les expressions données. Comme la transformation est isobare, le plus astucieux est d'utiliser une expression dépendant de  $P$  puisque les termes associés se compensent. On en déduit

$$\Delta S_{BC} = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1} \ln \frac{T_C}{T_B} = -5,7 \text{J/K}$$

Enfin, on en déduit l'entropie créée,

$$S_{c,BC} = \Delta S_{BC} - S_{e,BC} = -0,5 \text{J/K}$$

L'entropie créée au cours de l'étape  $BC$  serait donc négative, ce qui est absolument impossible. Le cycle proposé est donc irréalisable. En revanche, le cycle inverse est possible car deux transformations sont réversibles et la troisième associée à une création d'entropie, ce qui est permis par le second principe.

**Exercice n°4 : Moteur diesel à double combustion**

**1.** La transformation 1 → 2 est une adiabatique réversible d'un gaz parfait. D'après la loi de Laplace en température et volume  $TV^{\gamma-1} = \text{cste}$ , on en déduit

$$T_2 = T_1 \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \quad \text{soit} \quad T_2 = \beta^{\gamma-1} T_m = 910 \text{ K}$$

La transformation 2 → 3 est isochore, d'où, d'après l'équation d'état

$$\frac{P_3}{T_3} = \frac{P_2}{T_2} \quad \text{soit} \quad \boxed{T_3 = \frac{p_M}{\beta p_m} T_m = 1000 \text{ K}}$$

Enfin, la loi de Laplace appliquée sur 4 → 5 qui est adiabatique réversible donne

$$T_5 = \left( \frac{V_4}{V_5} \right)^{\gamma} T_4$$

où le volume  $V_4$  s'exprime en fonction de  $V_3 = V_m$  par la caractéristique de l'isobare,

$$\frac{V_4}{T_4} = \frac{V_3}{T_3}$$

ce qui donne

$$T_5 = \left( \frac{V_3 T_4}{V_5 T_3} \right)^{\gamma} T_4 = \left( \frac{1}{\beta} \frac{T_M \beta p_m}{T_m p_M} \right)^{\gamma} T_M \quad \text{donc} \quad \boxed{T_5 = \left( \frac{T_M p_m}{T_m p_M} \right)^{\gamma} T_M = 880 \text{ K}}$$

**2.** Notons  $n$  la quantité de matière de gaz du mélange. Le transfert thermique  $Q_c$  est fourni au cours des étapes 2 → 3 et 3 → 4. En utilisant d'une part le bilan d'énergie (premier principe) appliquée à 2 → 3 qui est isochore et d'autre part le fait que le système soit un gaz parfait, on trouve

$$\Delta U_{2 \rightarrow 3} = W_{2 \rightarrow 3} + Q_{2 \rightarrow 3} = 0 + Q_{2 \rightarrow 3} \quad \text{et} \quad \Delta U_{2 \rightarrow 3} = C_v \Delta T_{2 \rightarrow 3} = \frac{nR}{\gamma-1} (T_3 - T_2)$$

De même, pour 3 → 4 qui est une isobare, on obtient

$$\Delta U_{3 \rightarrow 4} = W'_{3 \rightarrow 4} + Q_{3 \rightarrow 4} = 0 + Q_{3 \rightarrow 4} \quad \text{et} \quad \Delta H_{3 \rightarrow 4} = C_p \Delta T_{3 \rightarrow 4} = \frac{\gamma nR}{\gamma-1} (T_4 - T_3)$$

Finalement, en introduisant la masse  $m$  via  $n = m/M$ ,

$$Q_c = Q_{2 \rightarrow 3} + Q_{3 \rightarrow 4} = \Delta U_{2 \rightarrow 3} + \Delta H_{3 \rightarrow 4} \quad \text{soit} \quad Q_c = \frac{mR}{M(\gamma-1)} (T_3 - T_2 + \gamma(T_4 - T_3))$$

et enfin on obtient le transfert thermique massique,

$$\boxed{q_c = \frac{R}{M(\gamma-1)} (T_3 - T_2 + \gamma(T_4 - T_3)) = 1,1 \cdot 10^3 \text{ kJ/kg}}$$

**3.** Comme 5 → 1 est une isochore d'un gaz parfait, on a

$$\Delta U_{5 \rightarrow 1} = 0 + Q_{5 \rightarrow 1} \quad \text{et} \quad \Delta U_{5 \rightarrow 1} = \frac{nR}{\gamma-1} (T_1 - T_5)$$

d'où par le même raisonnement que précédemment

$$q_f = \frac{R}{M(\gamma - 1)}(T_1 - T_5) = -420 \text{ kJ/kg}$$

4. D'après le premier principe appliqué sur l'ensemble du cycle,

$$W + Q_c + Q_f = 0 \quad \text{donc} \quad w = -q_f - q_c = -710 \text{ kJ/kg}$$

5. Le rendement du moteur est défini par

$$\eta = \left| \frac{w}{q_c} \right| = -\frac{w}{q_c} = 0,63$$

C'est une valeur élevée, mais qui a été obtenue avec une modélisation très idéalisée des transformations. En pratique, l'ordre de grandeur du rendement d'un moteur diesel est plutôt que 40–45%.

### Exercice n°5 : Masse posée sur un piston

Oral banque PT

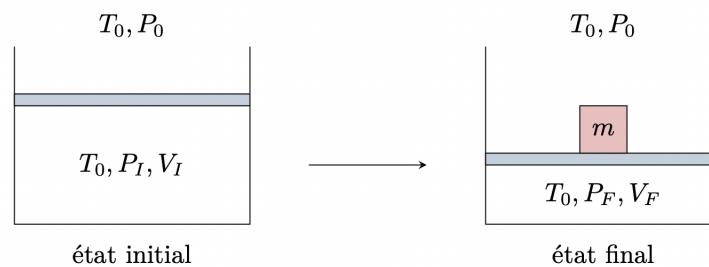


FIGURE 9 – Schéma de principe de la transformation

1. L'enceinte est **diatherme** : elle permet donc les échanges d'énergie entre le système et l'extérieur. Ainsi, il y a équilibre thermique à l'état initial et final :

$$T_f = T_i = T_0$$

La condition d'équilibre mécanique du piston (surface  $S$ , masse négligée) dans l'état initial et final donne

$$P_I S = P_0 S \quad \text{et} \quad P_f S = P_0 S + mg$$

d'où

$$P_f = P_0 + \frac{mg}{S}$$

et l'équation d'état donne

$$V_f = \frac{nRT_0}{P_f = P_0 + \frac{mg}{S}}$$

2. • **Calcul du transfert thermique** : on raisonne sur un système constitué du gaz contenu dans l'enceinte et du piston. Il est soumis à la pression extérieure  $P_0$  et à la force exercée par la masse  $m$ , qui peut s'interpréter comme un surplus de pression  $mg/S$ . Ainsi, le système est soumis à une pression de la part du milieu extérieur

$$P_{\text{ext}} = P_0 + \frac{mg}{S}$$

qui reste constante. Le travail reçu par le système vaut donc

$$W = - \int_i^f P_{\text{ext}} dV = - \left( P_0 + \frac{mg}{S} \right) (V_f - V_i)$$

Or d'après la première loi de Joule,

$$\Delta U = \Delta U_{\text{piston}} + \Delta U_{\text{gaz}}$$

car  $T_f = T_i$ . D'après le premier principe,  $W + Q = 0$  soit  $Q = -W$ , d'où

$$Q = \left( P_0 + \frac{mg}{S} \right) (V_f - V_i) = nRT_0 \left( \frac{1}{P_0 + \frac{mg}{S}} - \frac{1}{P_0} \right)$$

d'où

$$Q = - \frac{nRT_0}{P_0} \frac{mg}{S}$$

• **Calcul de l'entropie créée** : par extensivité,

$$\Delta S = \Delta S_{\text{piston}} + \Delta S_{\text{gaz}}$$

Comme  $T_f = T_i$  alors  $\Delta S_{\text{piston}} = 0$ , donc

$$\Delta S = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1} \ln \frac{T_f}{T_i} - nR \ln \frac{P_f}{P_i} = -nR \ln \left( 1 + \frac{mg}{P_0 S} \right)$$

On en déduit l'entropie créée

$$S_c = \Delta S - S_e = \Delta S - \frac{Q}{T_0}$$

soit

$$S_c = nR \left[ \frac{mg}{P_0 S} - \ln \left( 1 + \frac{mg}{P_0 S} \right) \right]$$

**3.** Dans le cas où la transformation est réalisée en  $N \gg 1$  étapes, une masse  $m/N$  est ajoutée à chaque étape. Au cours d'une étape, on a donc création de

$$S_{c,1} = nR \left[ \frac{mg/N}{P_0 S} - \ln \left( 1 + \frac{mg/N}{P_0 S} \right) \right]$$

Si  $N$  est suffisamment grand, un développement limité est possible,

$$S_{c,1} = nR \left[ \frac{mg/N}{P_0 S} - \frac{mg/N}{P_0 S} + \frac{1}{2} \left( \frac{mg/N}{P_0 S} \right)^2 \right] = \frac{nR}{2} \left( \frac{mg}{NP_0 S} \right)^2$$

Sur l'ensemble de la transformation,

$$S_c = N S_{c,1} = \frac{nR}{2N} \left( \frac{mg}{NP_0 S} \right)^2 \xrightarrow{N \rightarrow +\infty} 0$$

Ainsi, lorsqu'elle est réalisée suffisamment lentement, **la transformation tend vers une transformation réversible.**