

Révisions de PCSI : Thermodynamique

Données pour tous les exos : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, $N_A = 6,02.10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Travailler en priorité les exercices 2.3, 2.4, 3.1, 4.2 ou question 3 de 6.5, 5.1, problème 7.4.

Table des matières

1	Calcul de transferts thermiques	1
1.1	Application directe (*)	1
1.2	Transferts thermiques et chemin suivi (*)	1
2	Transformations monobares	2
2.1	Température finale (*)	2
2.2	Caillou jeté dans un lac (*)	2
2.3	Résolution de pb : Évolution d'un mélange eau-glace (**)	2
2.4	Calorimétrie (*→**)	2
2.5	Qui est le plus puissant ? SPOILER ALERT !	3
3	Évaporation	3
3.1	Ma serviette séchera-t-elle ? (**)	3
3.2	Évaporation d'un verre d'eau (***)	3
4	Diagramme (p, v)	4
4.1	Diagramme de Clapeyron de l'eau - Théorème des moments	4
4.2	Bilan d'énergie d'une ébullition (**)	4
5	Pression cinétique	5
5.1	Pression cinétique	5
5.2	Pression sur une fenêtre	5
5.3	Statistique de Maxwell-Boltzmann (***)	5
6	Bilans d'entropies	6
6.1	Applications directes (*)	6
6.2	Lois de Laplace (*)	6
6.3	Transformation cyclique d'un gaz parfait (**)	6
6.4	Bilan d'entropie de la formation de glaçon (**)	7
6.5	Bilan d'entropie de la transition liquide-vapeur (***)	7

7	Machines thermiques sans écoulement	7
7.1	Modélisation (*)	7
7.2	Demos de cours sur les machines cycliques dithermes (*)	8
7.3	Résolution de pb : consommation d'un climatiseur de voiture (**)	8
7.4	Problème : moteur de Stirling	8

1 Calcul de transferts thermiques

Appliquer le premier principe sous forme de bilan d'énergie interne. Calculer le transfert thermique Q sur un chemin donné connaissant le travail W et la variation de l'énergie interne ΔU .

1.1 Application directe (*)

1 mole d'argon assimilée à un gaz parfait se détend de $V_0 = 1 \text{ L}$ à $V_1 = 3 \text{ L}$ dans une enceinte isotherme à $T = 300 \text{ K}$. Déterminer le transfert thermique lors de la transformation.

1.2 Transferts thermiques et chemin suivi (*)

Une certaine quantité de gaz parfait monoatomique est initialement dans l'état A défini par $V_A = 10,0 \text{ L}$, $T_A = 300 \text{ K}$ et $P_A = 1,00.10^5 \text{ Pa}$. Elle subit une transformation isochore réversible l'emmenant dans l'état B avec $T_B = 350 \text{ K}$, puis une isotherme réversible l'emmenant à l'état C avec $P_C = 1,00.10^5 \text{ Pa}$. Dans cet exercice, le terme « réversible » implique que les transformations sont suffisamment lentes pour que les températures et pression soient définies à chaque instant et égales aux contraintes extérieures.

- Récapituler dans un tableau les pressions, températures et volumes des états A,B,C. [Indice : deux des valeurs ne sont pas fournies et sont à calculer.]
- Représenter l'évolution dans un diagramme $P(V)$.
- Évaluer le transfert thermique Q_{AB} reçu par le gaz pendant la transformation AB.
- Évaluer le transfert thermique Q_{BC} reçu par le gaz pendant la transformation BC.
- En déduire le transfert thermique total Q pendant ABC.
- Dans une autre expérience, le gaz passe directement de l'état A à l'état C par une isobare réversible. Quel est alors le nouveau transfert thermique Q' . Dépend-il du « chemin suivi » ?

2 Transformations monobares

Appliquer le premier principe sous forme de bilan d'enthalpie dans le cas d'une transformation monobare.

2.1 Température finale (*)

On verse dans un verre 5 cL de sirop à 30°C et 25 cL d'eau fraîche à 5°C. Dans le cadre d'approximations à préciser, donner la température finale du mélange.

2.2 Caillou jeté dans un lac (*)

Un caillou exposé au soleil est à la température $T_1 = 30^\circ\text{C}$. Il est jeté dans un lac à la température $T_L = 20^\circ\text{C}$.

1. Quelle approximation est-il raisonnable d'effectuer sur la température du lac au cours de l'évolution ?
2. Que dire de la transformation subie par le caillou ?
3. Que dire de l'état final du caillou ?
4. Quelle est la nature des échanges d'énergie entre le caillou et le lac ?
5. On donne la capacité thermique massique du caillou $c = 0,8 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$. En déduire la variation d'énergie interne du caillou.
6. Dans cette question, le lac n'est pas considéré comme un thermostat. En connaissant la capacité thermique de l'eau, et en estimant un ordre de grandeur de la masse d'un lac et d'un caillou, en déduire la variation de température du lac.

2.3 Résolution de pb : Évolution d'un mélange eau-glace (**)

On mélange une masse $m_e = 5,00 \text{ kg}$ d'eau liquide à la température $T_e = 15,0^\circ\text{C}$ et une masse $m_g = 3,00 \text{ kg}$ de glace à la température $T_g = -45^\circ\text{C}$ dans une enceinte calorifugée. Au cours de l'évolution, la pression est constante et égale à la pression atmosphérique.

Données : capacité thermique massique de l'eau liquide $c_e = 4,18 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$, celle de la glace $c_g = 2,15 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$, et l'enthalpie massique de fusion de la glace $l_{\text{fus}} = 336 \text{ kJ.kg}^{-1}$ à la température $T_{\text{fus}} = 0^\circ\text{C}$.

Question : Déterminer l'état final du système (c'est-à-dire masse et température de chaque phase éventuellement présente).

Indication : effectuer une hypothèse sur le ou les phases en présence à l'état final, puis vérifier si le résultat qui en découle est compatible avec les données ou non. Sinon, essayer une autre hypothèse.

2.4 Calorimétrie (*→**)

B. Calorimétrie

La calorimétrie consiste en la mesure d'échanges thermiques. Dans ce but, on utilise un *calorimètre* (dit de Berthelot) qui est un récipient dont les parois sont conçues de manière à minimiser les échanges thermiques entre l'intérieur et l'extérieur du calorimètre (Fig. 17). Ces échanges thermiques seront considérés nuls. De plus, les transformations se font à pression atmosphérique constante, et sont donc supposées isobares.

REMARQUE. – Marcellin Berthelot (1827-1907) était un chimiste et homme politique français.

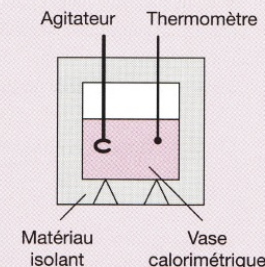


Figure 17

1. Mesure de la capacité thermique C du calorimètre

Le calorimètre contient initialement une masse $m = 100 \text{ g}$ d'eau, l'ensemble étant à la température ambiante $T_0 = 20,0^\circ\text{C}$. On ajoute alors la même masse d'eau à $T_1 = 80,0^\circ\text{C}$. On remue pour homogénéiser le système et on mesure la température finale $T_f = 43,6^\circ\text{C}$. La capacité thermique massique de l'eau est $c = 4,18 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$.

a) Pourquoi la température finale est-elle inférieure à la moyenne des températures des deux quantités d'eau, soit $50,0^\circ\text{C}$?

b) En appliquant le premier principe (faisant intervenir l'enthalpie) à un système que l'on définira, calculer la capacité thermique C de l'intérieur du calorimètre.

c) À quelle masse m' d'eau cette capacité thermique est-elle équivalente ? C'est ce que l'on appelle la valeur en eau d'un calorimètre.

d) Pourquoi ne faut-il pas trop attendre pour mesurer la température finale ? Quelle est sa valeur si on attend très longtemps ?

2. Mesure de la capacité thermique massique du fer

On considère à nouveau l'état initial, soit une masse $m = 100 \text{ g}$ d'eau dans le calorimètre, mais en ajoutant de plus une masse $m_f = 140 \text{ g}$ de fer. De plus, une résistance électrique de très faible masse est immergée dans le liquide (Fig. 18). L'ensemble est initialement à la température ambiante $T_0 = 20,0^\circ\text{C}$. Pendant une durée $\tau = 30 \text{ s}$, un générateur engendre un courant électrique alimentant la résistance et lui fournissant une puissance $\mathcal{P} = 350 \text{ W}$. On homogénéise la solution et on mesure la température $T_f' = 34,8^\circ\text{C}$.

a) En appliquant à nouveau le premier principe de la thermodynamique, exprimer la capacité thermique massique du fer c_f .

b) Quelle est sa valeur numérique ?

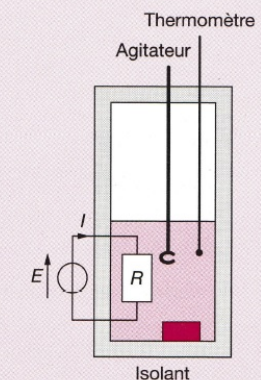


Figure 18

2.5 Qui est le plus puissant ? SPOILER ALERT !

• Doc 1 : Dans le film *Superman III* (1983), le héros éteint un gigantesque incendie de façon originale. En soufflant sur la surface d'un lac des environs, il en gèle une bonne épaisseur en quelques secondes, soulève le bloc de glace ainsi formé, puis le transporte en volant pour le lâcher sur le feu. Le glaçon géant se liquéfie au dessus des flammes et éteint l'incendie.

Hypothèses tirées des images¹ : on pourra assimiler le bloc de glace à un parallélépipède de 2 km de côté et d'un mètre d'épaisseur.

• Doc 2 : Dans le deuxième film de la saga *Le Hobbit* (2013), les nains fondent de l'or pour le couler dans un gigantesque moule dans le but de leurrer un cupide dragon. Je ne sais pas combien de temps cela leur prend.

Hypothèses tirées des images² : Le moule contenant l'or liquide sera assimilé à un cylindre de 20 m de haut et de 5 m de diamètre.

• Doc 3 : Dans l'épisode 7 de la saison 7 de Game of Thrones, un épais mur de glace s'effondre sous le souffle d'un dragon.

Hypothèses tirées des images³ : On suppose le mur, d'épaisseur de 20 m, uniquement constitué de glace initialement à -20°C . L'analyse vidéo suggère que le dragon fait fondre toute l'épaisseur du mur sur une hauteur de 10 m selon un balayage horizontal de l'ordre de 2 m/s.

• Données :

	d_l	d_s	c_l	c_s	T_{fus}	$T_{\text{éb}}$	Δh_{fus}	$\Delta h_{\text{éb}}$
eau	1	0,92	4,2	2,0	0	100	333	2257
or		19,3	0,17	0,13	1064	2856	64	1650

avec la densité d , les capacités thermiques massiques c en $\text{kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ pour le liquide l ou solide s , les températures de changement d'état T en $^{\circ}\text{C}$, les enthalpie massiques de changements d'état en kJ.kg^{-1} .

• Question : Déterminer l'énergie nécessaire aux exploits des documents 1 et 2, et la puissance développée⁴ pour les documents 1 et 3. Comparer à la puissance d'un réacteur nucléaire de 1 GW.

1. Superman III Superman Saves Jimmy Olsen/Superman Takes Out The Fire :

<https://youtu.be/700gn0XFo1I>

2. The Hobbit II Smaug Gold Scene : <https://youtu.be/t1xG8haCtvg>

3. Viserion the Ice Dragon Burns Down the Wall : <https://youtu.be/XmlwK595CVw>

4. Pour le doc 3, un physicien vous propose une solution avec des valeurs légèrement différentes sur <https://youtu.be/GenKDT8n0qk>.

3 Évaporation

Utiliser la notion de pression partielle pour adapter les connaissances sur l'équilibre liquide-vapeur d'un corps pur au cas de l'évaporation en présence d'une atmosphère inerte.

3.1 Ma serviette séchera-t-elle ? (**)

Après ma douche, je remarque que ma serviette s'est alourdie d'environ 100 g. Je la laisse étendue dans ma salle de bain de côtés 3 m et de hauteur 2,5 m, et dont le taux d'humidité est de 90% après ma douche. Je laisse la porte fermée et la ventilation est en panne. Pouvez-vous me dire si elle sera sèche ce soir si on suppose la pièce hermétique ? *Données* : $M_{\text{eau}} = 18 \text{ g/mol}$, $P_{\text{sat}}(20^{\circ}\text{C}) = 2,3 \text{ kPa}$, taux d'humidité = (pression partielle en eau)/(pression de vapeur saturante).

3.2 Évaporation d'un verre d'eau (***)

Un liquide placé initialement au contact d'une atmosphère inerte peut s'évaporer totalement ou partiellement. Si en formulant l'hypothèse que tout le liquide s'évapore, on trouve une pression partielle P_i du corps considéré inférieure à la pression de vapeur saturante soit $P_i < P_{\text{sat}}$, tout le fluide est sous forme vapeur. Sinon la pression partielle est égale à la pression de vapeur saturante à la température considéré soit $P_i = P_{\text{sat}}$ et le système est un mélange liquide - vapeur.

On définit le degré d'hygrométrie H de l'atmosphère par le rapport de la pression partielle en vapeur d'eau dans l'atmosphère sur la pression de saturation de l'eau à la température de l'atmosphère soit $H = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{sat}}(T)}$. Le degré d'hygrométrie est un nombre sans dimension compris entre 0 et 1 qui donne la teneur en eau d'une atmosphère.

Dans une pièce close de volume $V = 40,0 \text{ m}^3$ avec un degré d'hygrométrie $H = 60\%$, on laisse un verre contenant $V_0 = 200 \text{ mL}$ d'eau soit une masse $m_0 = 200 \text{ g}$ d'eau. La pression atmosphérique est $P_0 = 1,0.10^5 \text{ Pa}$ et la température de la pièce est $T_0 = 20^{\circ}\text{C}$. On connaît la pression de vapeur saturante à cette température $P_{\text{sat}}(20^{\circ}\text{C}) = 2,3 \text{ kPa}$. On suppose que la vapeur d'eau se comporte comme un gaz parfait de masse molaire $M = 18 \text{ g.mol}^{-1}$. On note $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ la constante des gaz parfaits.

- Déterminer le nombre de moles d'eau présent initialement dans la pièce et en déduire la masse d'eau sous forme vapeur.
- Montrer que toute l'eau du verre peut s'évaporer et calculer le nouveau degré d'hygrométrie dans la pièce.
- Quelle masse d'eau maximale aurait-on pu faire évaporer pour saturer la pièce en vapeur d'eau ?

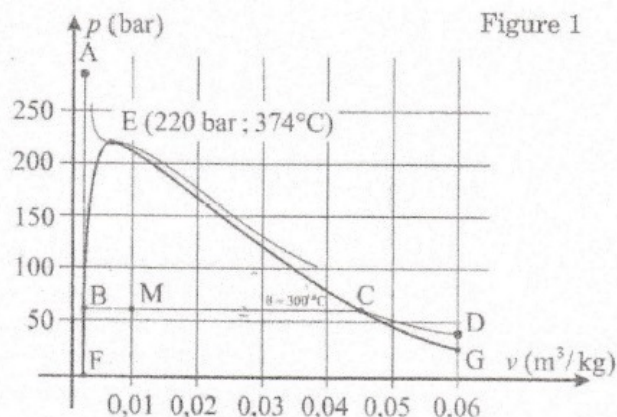
d) On suppose que toute l'eau du verre de 200 mL s'est bien évaporée. Suite à un refroidissement, la température chute à $T_1 = 5,0^\circ\text{C}$. Quelle masse d'eau repasse à l'état liquide sachant que la pression de vapeur saturante à cette température est $P_{\text{sat}}(5,0^\circ\text{C}) = 0,87 \text{ kPa}$?

4 Diagramme (p, v)

4.1 Diagramme de Clapeyron de l'eau - Théorème des moments

La courbe de la figure ci-dessous est le diagramme d'état de l'eau en représentation de Clapeyron donnant la pression en fonction du volume massique.

- a) Est-il possible d'obtenir de l'eau liquide à une température supérieure à 100°C ? Si oui, comment doit-on procéder ?



- b) Le long de l'isotherme $\theta = 300^\circ\text{C}$ entre les points figuratifs A et B, quel est l'état physique de l'eau ? Même question entre les points C et D puis entre les points B et C. Identifier sur le diagramme les courbes de rosée et d'ébullition ainsi que le point critique. On donnera les définitions de ces différents éléments.
- c) Soit un système de masse $m_{\text{H}_2\text{O}}$ d'eau dont le point figuratif est le point M. Montrer que les fractions massiques d'eau sous forme liquide x_{liq} et sous forme vapeur x_{vap} peuvent s'exprimer en fonction des longueurs des segments BM, MC et BC. Pour un kilogramme d'eau dans l'état du point figuratif M, déterminer la masse et le volume de chacune des phases. Même question pour un système dont le point figuratif est B puis C.

4.2 Bilan d'énergie d'une ébullition (**)

On chauffe une masse $m = 1,5 \text{ kg}$ d'eau en contact avec l'atmosphère selon la transformation de l'état A (eau liquide, $T_A = 20^\circ\text{C}$, $p_A = 1 \text{ bar}$) vers l'état B (eau vapeur, $T_B = 150^\circ\text{C}$, $p_B = 1 \text{ bar}$). On donne $M = 18 \text{ g/mol}$, $\Delta h_{\text{vap}} = 2,3 \cdot 10^3 \text{ kJ.kg}^{-1}$, et les capacités thermiques $c_l = 4,2 \cdot 10^3 \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ et $c_p(g) = 1,8 \cdot 10^3 \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ supposées constantes dans le domaine de température de l'exercice.

- Tracer l'allure des isothermes du diagramme de Clapeyron (p, v) de l'eau pour les domaines liquide et vapeur. Préciser la position du point critique et des courbes d'ébullition ou de rosée. Représenter la transformation sur ce diagramme. On notera L l'intersection avec la courbe d'ébullition et G l'intersection avec la courbe de rosée.
- Quelles sont les températures T_L en L et T_G en G ? Estimer un ordre de grandeur des volumes massiques de l'eau en L et G.
- En utilisant le fait que l'enthalpie est une fonction d'état, exprimer la variation d'enthalpie $\Delta H_{A \rightarrow B}$ en fonction des données. En déduire l'énergie thermique reçue lors de la transformation. Quelle partie de la transformation demande le plus d'apport d'énergie ?
- Évaluer le travail reçu lors de la transformation entre L et G et en déduire la variation d'énergie interne $\Delta U_{L \rightarrow G}$.
- On éteint maintenant le chauffage du système. On le laisse atteindre l'état M de coordonnées $(v_M = 1 \text{ m}^3.\text{kg}^{-1}, p_M = 1 \text{ bar})$. Déterminer la fraction massique en liquide x_l de cet état M. Quelle énergie thermique le système a-t-il échangé entre B et M ?

5 Pression cinétique

Utiliser un modèle unidirectionnel avec une distribution discrète de vitesse pour montrer que la pression est proportionnelle à la masse des particules, à la densité particulière et au carré de la vitesse quadratique moyenne.

5.1 Pression cinétique

Considérons un gaz suffisamment dilué pour négliger les interactions entre ses constituants : des atomes de masse m . On note n la densité volumique d'atome. On propose un modèle simplifié où les atomes ont même norme u de leur vitesse et 1/6 des atomes sont dirigés selon $+\vec{u}_x$, 1/6 selon $-\vec{u}_x$, 1/6 selon $+\vec{u}_y$, etc.

1. Exprimer la quantité dN , nombre de collisions d'atomes pendant dt sur un côté d'une surface dS de paroi orthogonale à $\vec{u}_x$.
2. Exprimer la variation de quantité de mouvement d'un atome pendant cette durée dt .
3. En déduire la résultante des forces dues au gaz sur ce côté de la paroi dS .
4. En déduire alors que la pression du gaz vaut $p = nm u^2/3$.
5. Pour un gaz parfait monoatomique à l'équilibre, la moyenne de l'énergie cinétique d'un atome définit la température : $3k_B T/2 = \langle \mathcal{E}_c \rangle$ avec la constante de Boltzmann $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$. En déduire alors la relation des gaz parfaits.
6. Déterminer la valeur de la vitesse quadratique moyenne $v_q = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$ d'un gaz monoatomique dans les conditions ambiantes.

5.2 Pression sur une fenêtre

Il pleut sur une fenêtre verticale de surface $S = 4,0 \text{ m}^2$. La trajectoire des gouttes d'eau avant impact sur la fenêtre forme un angle $\alpha = 30^\circ$ par rapport à la verticale. Chaque goutte est considérée de vitesse $v = 0,2 \text{ m/s}$ et de masse $m_0 = 0,1 \text{ g}$. On suppose que les collisions des gouttes avec la vitre sont élastiques, c'est-à-dire que les gouttes conservent la même norme de vitesse et l'angle de réflexion est opposé à l'angle d'incidence. La densité volumique de gouttes est de $D = 800 \text{ gouttes.m}^{-3}$.

1. Combien de gouttes rebondissent sur la fenêtre pendant une durée $\tau = 1,0 \text{ s}$?
2. Exprimer puis calculer la pression créée par ces gouttes sur la vitre. Commenter.

5.3 Statistique de Maxwell-Boltzmann (***)

On souhaite démontrer le lien entre pression et température mais sans supposer que toutes les particules ont la même norme de vitesse. Considérons un problème unidimensionnel selon l'axe x où le gaz est dans la zone où $x < 0$ et la paroi en $x = 0$. On admet la distribution de vitesse de Maxwell-Boltzmann à l'équilibre : $f(v)dv$ est la probabilité pour une molécule d'avoir une vitesse comprise entre v et $v+dv$, avec $f(v) = A \cdot \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)$. On donne $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}$ et $\int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}/2$.

1. Déterminer l'expression de A par normalisation de la probabilité.
2. En effectuant un bilan de quantité de mouvement lors des collisions de molécules sur une paroi, en déduire la relation des gaz parfaits.

6 Bilans d'entropies

IMPORTANT : Dans tout calcul de variation d'entropie d'un système isolé, il faut explicitement remarquer que l'entropie augmente lors de la transformation.

On donne les relations suivantes pour un gaz parfait :

$$\begin{aligned}\Delta S(T, V) &= C_V \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \\ \Delta S(T, p) &= C_p \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) - nR \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right) \\ \Delta S(V, p) &= C_V \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right) + C_p \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \\ C_V &= \frac{nR}{\gamma - 1} \quad C_P = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1}\end{aligned}$$

Pour une phase condensée incompressible indilatable : $\Delta S_{\text{phase cond.}} \simeq C \ln \frac{T_2}{T_1}$

6.1 Applications directes (*)

ex1, phases condensées lors d'une transformation adiabatique : On verse dans un verre $V_s = 5$ cL de sirop à $T_s = 30^\circ\text{C}$ et $V_e = 25$ cL d'eau fraîche à $T_e = 5^\circ\text{C}$. On démontre sous certaines approximations⁵ que la température finale vaut $T_f = (m_s T_s + m_e T_e) / (m_s + m_e)$. Calculer la variation d'entropie de chaque sous-système. Conclure.

ex2, phase condensée en contact avec un thermostat : Un caillou exposé au soleil est à la température $T_1 = 30^\circ\text{C}$. Il est jeté dans un lac à la température $T_L = 20^\circ\text{C}$. Calculer la variation d'entropie du caillou et celle de l'Univers.

ex3, gaz parfait en contact avec un thermostat : Une mole d'hélium, assimilée à un gaz parfait monoatomique, est contenue dans un récipient indéformable dont la paroi est un très bon conducteur thermique. Le gaz est initialement à la température $T_0 = 300$ K. Le récipient est plongé dans un thermostat de température $T_1 = 273$ K. Déterminer puis calculer la variation d'entropie ΔS du gaz entre l'état initial et l'état final, ainsi que l'entropie échangée S_e et l'entropie créée S_c .

5. Système {eau + sirop} isolé, et capacité thermique de sirop identique à celle de l'eau.

6.2 Lois de Laplace (*)

• Retrouver les lois de Laplace à partir d'expressions de ΔS , C_V et C_P fournies. Retrouver une loi de Laplace à partir d'une autre et de la relation des gaz parfaits.

ex4 : À partir des relations fournies, démontrer que pour une transformation adiabatique réversible d'un gaz parfait, $TV^{\gamma-1} = \text{cte}$.

ex5 : Sans utiliser de formule de ΔS , déduire de la relation précédente que PV^γ et $T^\gamma P^{1-\gamma}$ sont aussi constantes pour une adiabatique réversible.

• Utiliser les lois de Laplace pour un gaz parfait subissant une transformation adiabatique réversible. *Exo 6.3.*

ex6 : Un gaz parfait diatomique pour lequel $\gamma = 1,40$ subit une compression adiabatique réversible de $P_1 = 1,00$ bar, $T_1 = 300$ K vers un état à $P_2 = 10,0$ bar. Calculer la température finale T_2 .

6.3 Transformation cyclique d'un gaz parfait (**)

Une certaine quantité de gaz parfait diatomique dont $C_p/C_V = \gamma = 1,4$ subit le cycle ABC suivant :

- Le gaz est initialement dans l'état A à $p_A = 10^5$ Pa, $V_A = 4,14 \cdot 10^{-4}$ m³, $T_1 = 144,4$ K.
- Puis il subit une compression adiabatique réversible jusqu'à l'état d'équilibre B de température $T_B = 278,8$ K.
- Puis une détente isotherme réversible en contact avec un thermostat de température T_B jusque dans l'état C de volume $V_C = V_A$.
- Finalement, le gaz est mis en contact avec un thermostat à température T_A tandis que son volume est maintenu constant.

1. Tracer le cycle dans le diagramme $P(V)$. [À faire même si ce n'est pas demandé].
2. Que vaut ΔS_{AB} ?
3. Calculer la pression p_B et le volume V_B .
4. Calculer p_C puis ΔS_{BC} .
5. Calculer ΔS_{CA} et Q_{CA} .
6. En déduire l'entropie créée $S_{c,CA}$ au cours de CA. Conclure.

6.4 Bilan d'entropie de la formation de glaçon (**)

On place une masse $m = 500$ g d'eau liquide initialement à $T_1 = 20^\circ\text{C}$ dans un congélateur de température $T_2 = -18^\circ\text{C}$. L'état final de l'eau est à l'état de glace à T_2 . On suppose la pression atmosphérique constante. Calculer la variation d'entropie de l'eau ainsi que l'entropie créée.

Données : $c_{\text{liq}} = 4,18 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$, $c_{\text{glace}} = 2,06 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$, $l_{\text{fus}} = 334 \text{ kJ.kg}^{-1}$.

6.5 Bilan d'entropie de la transition liquide-vapeur (***)

On s'intéresse à la transition liquide (phase notée l) - vapeur (phase notée v) de l'eau dont voici quelques données expérimentales :

T $^\circ\text{C}$	p_{sat} bar	v_l m^3/kg	v_v m^3/kg	h_l kJ/kg	h_v kJ/kg	s_l $\text{kJ.K}^{-1}/\text{kg}$	s_v $\text{kJ.K}^{-1}/\text{kg}$
50	0,123	$1,01.10^{-3}$	12,04	208,96	2587,42	0,704	8,076
100	1,013	$1,04.10^{-3}$	1,673	418,42	2671,44	1,307	7,355

On notera m la masse du système. La capacité thermique de l'eau liquide est supposée constante : $c_l = 4,18 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$.

- Rappeler la relation entre la variation d'entropie massique de transition de phase $\Delta s_{l \rightarrow v}(T)$ et la variation d'enthalpie massique $\Delta h_{l \rightarrow v}(T)$. Vérifier la cohérence de cette formule avec les données expérimentales pour l'une des deux températures.
- (a) Soit un point M constitué d'un mélange liquide-vapeur de fraction massique x en vapeur. Par extensivité de l'enthalpie, démontrer que pour une température donnée : $h_M = xh_v + (1-x)h_l$.
(b) Soit un changement d'état partiel de l'eau à température T et à pression $p_{\text{sat}}(T)$ fixes d'un état initial A de fraction massique vapeur x_A vers un état final B de fraction massique vapeur x_B . Démontrer la relation $\Delta H_{A \rightarrow B} = m(x_B - x_A) \cdot \Delta h_{l \rightarrow v}(T)$.
- Soit un état initial I de liquide saturant⁶ à température $T_1 = 100^\circ\text{C}$. On effectue une détente isenthalpique⁷ jusqu'à l'état final F où le système est un mélange diphasé de fraction vapeur x_2 à température $T_2 = 50^\circ\text{C}$.

6. « liquide saturant » veut dire que le système est complètement sous phase liquide à l'état $(T, p) = (T, p_{\text{sat}}(T))$, c'est-à-dire sur la courbe d'ébullition du diagramme de Clapeyron.

7. « détente » veut dire augmentation du volume. « isenthalpique » veut dire à enthalpie constante.

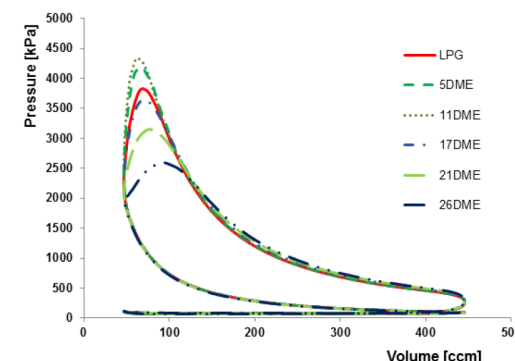
- Représenter la détente dans un diagramme de Clapeyron.
- Exprimer x_2 en fonction seulement des h_l et h_v à T_1 et T_2 , puis la calculer à l'aide des données.
- Calculer la variation d'entropie massique correspondante.
- En décomposant la transformation en deux étapes fictives, retrouver ces valeurs en ne supposant connues que T_1 , T_2 , c_l , et $\Delta h_{l \rightarrow v}(T_2)$.

7 Machines thermiques sans écoulement

7.1 Modélisation (*)

Analyser un dispositif concret et le modéliser par une machine cyclique ditherme.

ex1 : Voici le diagramme (P, V) expérimental d'un spark-ignition engine à carburant gazeux où chaque courbe représente un type de carburant.



- Pour un moteur thermique à carburant modélisé par une machine ditherme, quel phénomène est modélisé par un échange avec une source chaude fictive ? Même question pour la source froide.
- Quels sont les signes des échanges d'énergie d'un moteur ditherme ? Donner le sens de parcours du cycle.
- Déterminer les portions respectives du cycle où (a) le gaz reçoit principalement du travail, (b) il donne principalement du travail, (c) transfère thermique avec la source chaude, (d) transfère thermique avec la source froide. Sachant que les compressions/détentes de ce moteur sont rapides, proposer un cycle modèle à partir des transformations usuelles : isotherme, adiabatique, isobare, isochore.

7.2 Démonstrations de cours sur les machines cycliques dithermes (*)

1. Soit une machine cyclique ditherme quelconque.
 - (a) À l'aide du premier principe, déterminer une égalité entre W , Q_c et Q_F sur un cycle.
 - (b) À l'aide du deuxième principe, déterminer une inégalité impliquant Q_c et Q_F sur un cycle, ainsi que les températures T_c et T_F respectives de la source chaude et de la source froide.
 - (c) Démontrer qu'un moteur cyclique monotherme serait contraire aux principes de la physique.
2. Soit une machine cyclique ditherme en fonctionnement moteur.
 - (a) Donner le signe de W , Q_c et Q_F .
 - (b) Définir le rendement r du moteur. Justifier que $0 < r < 1$.
 - (c) À l'aide du premier principe, exprimer ce rendement en fonction de seulement Q_c et Q_F .
 - (d) À l'aide du deuxième principe, démontrer qu'il est inférieur au rendement moteur de Carnot $r_{\max} = 1 - T_F/T_c$.
3. Soit une machine cyclique ditherme en fonctionnement récepteur.
 - (a) Donner le signe de W , Q_c et Q_F .
 - (b) Définir d'une part l'efficacité η_r d'un réfrigérateur, et d'autre part l'efficacité η_p d'une pompe à chaleur.
 - (c) À l'aide du premier principe, exprimer ces deux efficacités en fonction de seulement Q_c et Q_F .
 - (d) À l'aide du deuxième principe, démontrer qu'elles sont inférieures aux efficacités de Carnot $\eta_{\max,r} = T_F/(T_c - T_F)$ pour le réfrigérateur et $\eta_{\max,p} = T_c/(T_c - T_F)$ pour la pompe à chaleur.

7.3 Résolution de pb : consommation d'un climatiseur de voiture (**)

Un habitacle de voiture est maintenu par la climatisation à la température $t_p = 20^\circ\text{C}$ alors que la température de l'air extérieur est $t_a = 35^\circ\text{C}$. Le climatiseur a une efficacité $e = 3$. La puissance thermique transférée depuis l'extérieur vers l'habitacle s'exprime comme : $P_{\text{th}} = K(t_a - t_p)$ où $K = 170 \text{ W.K}^{-1}$.

1. *Questions préliminaires* : Sans calcul, justifier quelle puissance thermique le fluide du climatiseur doit prélever à l'habitacle pour conserver une température t_p constante. Exprimer l'efficacité e en fonction de P_{th} et de la

puissance P_{clim} consommée par le climatiseur. En déduire la valeur de cette dernière.

2. La climatisation est alimentée par le travail mécanique fourni par le moteur. La voiture consomme 7 L aux 100 km à la vitesse de 100 km/h. Sachant que la combustion d'un litre d'essence dégage 35 MJ et que le rendement global du moteur est de l'ordre de 10 %, évaluer la surconsommation engendrée par le fonctionnement de la climatisation en roulant à 100 km/h.

7.4 Problème : moteur de Stirling

Un moteur de Stirling de type alpha est une machine ditherme contenant deux pistons connectés par un tuyau, cf schéma suivant. Un piston est en contact avec la source chaude (en haut à droite du schéma), l'autre en contact avec la source froide (en bas à gauche).

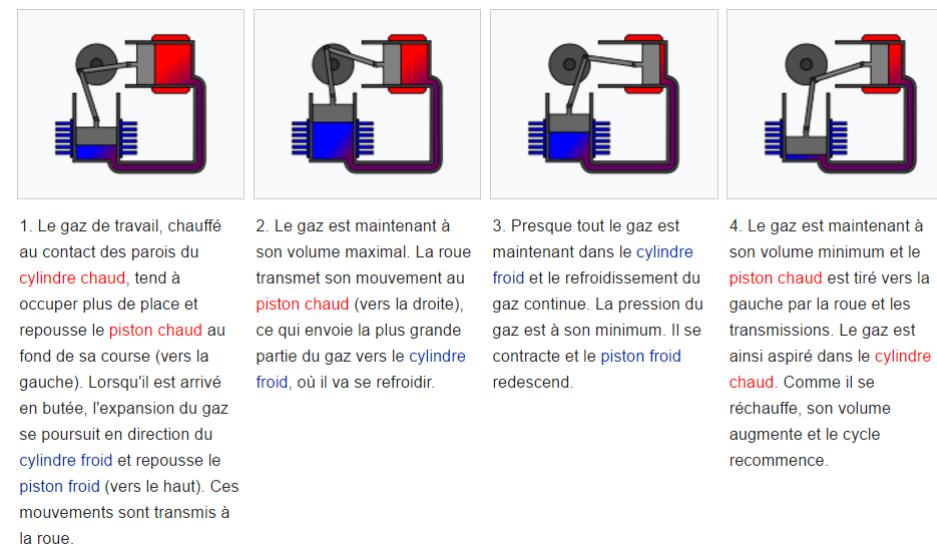


FIGURE 1 – Principe du moteur de Stirling de type alpha. Source : wikipedia.

7.4.1 Modélisation du moteur

On considère un tel moteur contenant $n = 40.10^{-3}$ mol d'hélium gazeux assimilable à un gaz parfait de rapport $\gamma = C_p/C_v = 1,66$ qui subit le cycle suivant entre les états A, B, C et D :

★ AB : compression isotherme lors du contact avec une source froide maintenue à $T_f = 330 \text{ K}$;

★ BC : échauffement isochore au contact thermique avec une source chaude maintenue à $T_c = 930 \text{ K}$ par un bruleur alimenté au méthane et en air ;

★ CD : détente isotherme au contact avec la source chaude ;

★ DA : refroidissement isochore au contact avec la source froide.

On donne $V_A = V_D = 1,00 \text{ L}$ et $V_B = V_A/4$ et la constante des gaz parfaits $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$. On rappelle que pour une transformation à volume constant $\Delta U = C_v \Delta T$, alors qu'à pression constante, on a $\Delta H = C_p \Delta T$.

On donne les relations suivantes pour un gaz parfait :

$$\Delta S(T, V) = C_V \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

$$\Delta S(T, p) = C_p \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) - nR \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right)$$

$$\Delta S(V, p) = C_V \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right) + C_p \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

1. Compléter le tableau suivant pour les paramètres d'état du fluide. Seules les pressions sont à calculer, le reste est déjà dans l'énoncé.

état	A	B	C	D
$V \text{ (L)}$				
$T \text{ (K)}$				
$p \text{ (bar)}$				

2. Représenter l'allure du cycle dans le diagramme (p, V) .
3. Ce cycle est-il moteur ou récepteur ? Justifier en comparant, sans les calculer, le travail reçu à chaque étape.
4. Pour un gaz parfait, démontrer la relation de Mayer $C_p = C_v + nR$.
5. En déduire que $C_v = nR/(\gamma - 1)$.

7.4.2 Échanges d'énergie et d'entropie

6. Exprimer le travail W_{AB} et le transfert thermique Q_{AB} reçus par le fluide entre A et B en fonction de n , R , T_f , V_A et V_B . Commenter le signe de W_{AB} .
7. Exprimer le travail W_{BC} et le transfert thermique Q_{BC} reçus par le fluide entre B et C en fonction de n , R , γ , T_c et T_f . Commenter le signe de Q_{BC} .
8. Exprimer la variation d'entropie ΔS_{BC} du fluide entre B et C.
9. Calculer l'entropie échangée $S_{e,BC}$ entre B et C.
10. La transformation BC est-elle réversible ?
11. Exprimer le travail W_{CD} et le transfert thermique Q_{CD} reçus par le fluide au cours de la transformation CD.
12. Et même question pour W_{DA} et Q_{DA} .

7.4.3 Bilan de l'étude

13. Exprimer le travail total W reçu par le fluide au cours d'un cycle en fonction de n , R , T_c , T_f , V_A et V_B . Préciser son signe.
14. En déduire la valeur du nombre f de cycles par seconde que doit effectuer le moteur pour fournir une puissance $P = 2,00 \text{ kW}$.
15. Définir le rendement du moteur et l'exprimer en fonction de T_c et T_f . Calculer sa valeur.
16. Établir le rendement de Carnot du moteur. Commenter.