

th06.

SYSTEME : EAU + CALORIMETRE capacité calorifique  $(mc + P)$   
reçoit la puissance  $\frac{u^2}{R}$ , perd la puissance  $k(T - T_e)$

Pendant  $dt$  :  $SQ = \frac{u^2}{R} - k(T - T_e) = dH = (mc + P) dT$

D'où l'équation différentielle demandée avec : 
$$\begin{cases} \tau = \frac{mc + P}{R} \\ T_n = T_e + \frac{u^2}{kR} \end{cases}$$

$T_n$  : température finale d'équilibre du système.

Par la suite  $u = 0$ .

Solution :  $T = T_e + (T_0 - T_e) e^{-\frac{t}{\tau}}$   $T_e = 20^\circ\text{C}$   $T_0 = 45^\circ\text{C}$

GROSSIEREMENT, la pente à l'origine rencontre l'asymptote horizontale au bout de 50 s.

$$\tau \approx 50 \text{ s} \Rightarrow R \approx 20 \text{ W.K}^{-1}$$

Etat initial :  $T = T_0 = 45^\circ\text{C}$   $\xrightarrow[\text{IRREVERSIBLE}]{P = \text{cte}}$   $T = T_e = 20^\circ\text{C}$   
 $T_{\text{ext}} = T_e = 20^\circ\text{C}$

2nd Principe :  $\Delta S \geq \frac{Q}{T_{\text{ext}}} = \frac{Q}{T_e} = \frac{\Delta H}{T_e} = \frac{(mc + P)(T_e - T_0)}{T_e}$

Pour supprimer l'inégalité, on écrit  $\Delta S = \frac{(mc + P)(T_e - T_0)}{T_e} + S_{\text{créée}} \geq 0$ .

Pour calculer  $\Delta S$ , on prend un chemin réversible isobare  $\Delta S = \int dS = \int \frac{SQ}{T} = \int \frac{dH}{T}$   
 $= (mc + P) \int \frac{dT}{T}$   
 $= (mc + P) \ln\left(\frac{T_e}{T_0}\right)$

On peut alors calculer  $S_{\text{créée}} = \Delta S - \frac{Q}{T_e}$   
 $= (mc + P) \left[ \ln\left(\frac{T_e}{T_0}\right) - \frac{T_e - T_0}{T_e} \right] > 0$   
sauf si  $T_e = T_0$

### **th07.**

Il s'agit d'un cycle de Carnot réversible.,  $T_2$  étant la température de la source chaude. Il doit être parcouru dans le sens horaire.

On prend un cycle complet, avec le fluide pour système. On note  $Q_2$  la chaleur reçue au contact de la source chaude,  $Q_1$  la chaleur reçue au contact de la source froide, et  $W$  le travail reçu sur le cycle.

On écrit les deux principes sur le cycle:

Premier principe :  $\Delta U = W + Q_1 + Q_2 = 0$

Second principe :  $\Delta S = \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$

C'est généralement la source chaude que l'on doit fabriquer, on doit donc fournir  $Q_2$  pour récupérer le travail moteur soit  $-W$ .

$$r_{th} = \frac{\text{ce qui nous intéresse}}{\text{ce qu'on doit dépenser}} = \frac{-W}{Q_2} = \left( \frac{T_2 - T_1}{T_2} \right) \text{ compris entre 0 et 1}$$

th08.

Système : la masse  $m=100\text{g}$  de glace.**A. Fonte de la glace en contact avec le thermostat  $T_{th}=298\text{K}$** La transformation se fait à pression extérieure constante donc  $Q=\Delta H$ .

Le second principe s'écrit :

$$\Delta S = \frac{Q}{T_{th}} + S_{créée} = \frac{\Delta H}{T_{th}} + S_{créée}$$

Il faut donc calculer  $\Delta H$  et  $\Delta S$ . Comme ces grandeurs ne dépendent que de l'état initial connu et de l'état final connu et pas du chemin suivi, nous pouvons choisir le chemin : il sera réversible isobare et évidemment hypothétique.

Je choisis de scinder en 3 étapes le processus :

a) chauffage isobare réversible de la glace de  $T_1=263\text{K}$  à  $T_0=273\text{K}$ .b) changement d'état réversible, isobare, isotherme à  $T_0$ .c) chauffage isobare réversible de l'eau de  $T_0$  à  $T_2=298\text{K}$ Pour un chauffage isobare réversible :  $dH = C_p dT$       $dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dH}{T} = \frac{dT}{T}$ On calcule donc :      $\Delta H_a = mc_{glace} (T_0 - T_1)$       $\Delta H_c = mc_{eau} (T_2 - T_0)$ puis :      $\Delta S_a = mc_{glace} \cdot \ln\left(\frac{T_0}{T_1}\right)$       $\Delta S_c = mc_{eau} \cdot \ln\left(\frac{T_2}{T_0}\right)$ Pour le changement d'état isobare isotherme réversible :  $\Delta H_b = mL$  et  $\Delta S_b = \frac{\Delta H_b}{T_0} = \frac{mL}{T_0}$ On fait les additions :      $\Delta H \approx 45 \text{ kJ}$       $\Delta S \approx 165 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ 

ce qui permet de calculer l'entropie créée :

$$S_{créée} = \Delta S - \frac{\Delta H}{T_{th}} \approx +15 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} > 0$$

**B.Recongélation.**On fait dans le sens inverse avec maintenant  $T_{th}=263\text{K}$ . Pour les fonctions d'état  $H$  et  $S$ , il suffit de multiplier par (-1).

$$\Delta H' \approx -45 \text{ kJ} \quad \Delta S' \approx -165 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$S'_{créée} = \Delta S' - \frac{\Delta H'}{T_{th}} \approx +6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} > 0$$

th09.

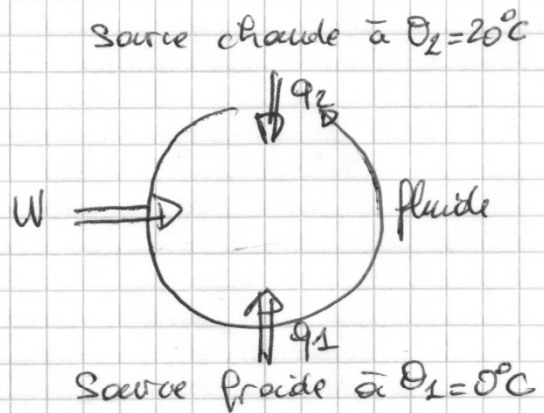
Comme l'énoncé n'indique rien sur la machine thermique, nous allons supposer que le cycle est un cycle de Carnot réversible

$$\underline{\underline{q_1 > 0}}$$

Sur un cycle :

$$\Delta U = 0 = W + q_1 + q_2$$

$$\Delta S = 0 = \frac{q_1}{T_1} + \frac{q_2}{T_2}$$



Efficacité  $e = \frac{\text{ce qui nous intéresse}}{\text{la grandeur à fournir}} = \frac{q_1}{W} = \frac{T_1}{T_2 - T_1} \approx 10,7$

Soit  $P$  la puissance de la machine, la puissance thermique et donc  $e \cdot P$ .

Pendant  $dt$ , l'énergie extraite de la source froide est  $dq_2 = eP dt$

Cette énergie sert à refroidir une masse  $dm$  d'eau de  $20^\circ\text{C}$  à  $0^\circ$  de la transformer en glace à  $0^\circ\text{C}$ , et de refroidir la glace de  $0^\circ\text{C}$  à  $-5^\circ\text{C}$

$$\hookrightarrow dq_2 = dm (c_{\text{eau}} (\theta_{20} - \theta_0) + L + c_{\text{glace}} (\theta_0 - \theta_{-5}))$$

$$\hookrightarrow \frac{dm}{dt} = \frac{e \cdot P}{c_{\text{eau}} (\theta_{20} - \theta_0) + L + c_{\text{glace}} (\theta_0 - \theta_{-5})} = D_m \Rightarrow \underline{\underline{m = D_m \cdot t}}$$

$$m = 1000 \text{ kg} \quad P = 20 \text{ W} \Rightarrow t \approx 12 \text{ jours}$$

$$P = 20 \text{ kW} \Rightarrow t \approx 17 \text{ min}$$

th10.

1) On trouve sans problème :  $\alpha = \left(\frac{T_f}{T_o}\right)^{1/n}$ .

2)  
L'entropie est une fonction d'état donc une variation d'entropie ne dépend pas du chemin suivi. En vertu du second principe, une variation d'entropie ne peut être calculée que sur une transformation réversible, or la transformation décrite ne l'est pas.

DONC, je crée une transformation hypothétique THYP réversible isobare de l'état initial à l'état final. Le thermostat n'existe plus ...

Prenons une évolution élémentaire de THYP :

THYP est isobare donc  $dH = C_p dT = \delta Q$

THYP est réversible donc  $dS = \delta Q/T = C_p dT/T$

On intègre maintenant de l'état initial à l'état final et on obtient le résultat :  $\Delta S = C_p \ln\left(\frac{T_f}{T_o}\right)$

3) On adapte le calcul précédent à la transformation (i) où le corps passe de  $T_{i-1}$  à  $T_i$  :

$\Delta S(i) = C_p \ln\left(\frac{T_i}{T_{i-1}}\right)$ , i commençant à 1.

Le second principe donne alors :  $\Delta S(i) = \frac{Q(i)}{T_i} + S_{ci} = \frac{C_p(T_i - T_{i-1})}{T_i} + S_{ci}$

On obtient alors la formule proposée pour la création d'entropie de la transformation (i).

On fait maintenant la somme des  $S_{ci}$  et on obtient en posant  $x = (T_f/T_o)$  :

$$S_c = C_p [\ln(x) + n\{x^{-1/n} - 1\}] = C_p [\ln(x) + n\{e^{-\ln(x)/n} - 1\}]$$

Si je fais tendre maintenant  $n$  vers l'infini, cela revient à dire que le système est toujours à la température du thermostat et donc je fais disparaître la source d'irréversibilité (inhomogénéité de température) donc  $S_c$  devrait tendre vers 0.

Pour s'en assurer, il convient de procéder à un dl de l'exp, par ex :

$$e^{-\ln(x)/n} = 1 - \frac{\ln x}{n} + \frac{1}{2} \left(\frac{\ln x}{n}\right)^2 + o\left(\frac{1}{n^2}\right)$$

Et on obtient le résultat voulu.

### **th11.**

1) Le système thermodynamique est le fluide circulant entre les deux sources. Toutes les transformations sont supposées réversibles, il n'y a donc aucune création d'entropie.

A->B : isotherme au contact de la source chaude à la température  $T_0$ . Le fluide reçoit la chaleur  $Q_0$ .

B->C : adiabatique réversible (donc isoS) de la source chaude à la source froide.

C->D : isotherme au contact de la source froide à la température  $T_0$ . Le fluide reçoit la chaleur  $Q$ .

D->A : adiabatique réversible (donc isoS) de la source froide à la source chaude.

Sur un cycle A->A, le fluide reçoit le travail  $W$ .

Le premier principe s'écrit :  $\Delta U = U_A - U_A = 0 = W + Q_0 + Q$

Le second principe s'écrit :  $\Delta S = S_A - S_A = 0 = \frac{Q_0}{T_0} + 0 + \frac{Q}{T} + 0$

Ce qui nous intéresse est la chaleur extraite de la source froide  $Q > 0$ . Pour cela, nous payons  $W > 0$ .

L'élimination de  $Q_0$  dans les relations précédentes donne :  $e = \frac{Q}{W} = \frac{T}{T_0 - T}$ .

2) Maintenant, l'efficacité n'est plus une constante (car  $T$  varie dans le temps et on n'est pas en régime stationnaire) et est infinie au départ de la machine. On ne peut rien en tirer.

On va considérer un cycle élémentaire de durée  $dt$ , pendant lequel le moteur fournit le travail  $\delta W = P dt$  et la température de la source froide varie de  $dT$ . Le fluide reçoit  $\delta Q_0$  de la source chaude,  $\delta Q = -C dT$  de la source froide (attention au signe -, il faut réfléchir)

Les deux principes donnent alors :

$$\delta W + \delta Q_0 + \delta Q = P dt + \delta Q_0 - C dT = 0$$

$$\frac{\delta Q_0}{T_0} + \frac{\delta Q}{T} = 0 = \frac{\delta Q_0}{T_0} - C \frac{dT}{T}$$

L'élimination de  $\delta Q_0$  entre les deux formules donne la relation fournie. IL ne reste plus qu'à l'intégrer entre l'état initial et l'état final :

$$\int_{T_0}^{T_1} C \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) dT = \int_0^{\tau=10000s} \frac{P}{T_0} dt$$

Ce qui donne après intégration :

$$C = \frac{P\tau}{T_1 - T_0 - T_0 \ln \left( \frac{T_1}{T_0} \right)}$$

et il ne reste plus qu'à faire l'AN...

## **th12.**

1) Un calorimètre est un récipient dont les parois ont été calorifugées. Dans le cas idéal, il n'y a plus de pertes thermiques à travers ses parois et sa capacité thermique est nulle (il se met à n'importe quelle température sans recevoir de chaleur). Le système à l'intérieur du calorimètre subit une transformation adiabatique.

2) La transformation se fait au contact de l'atmosphère donc à pression extérieure constante donc la chaleur reçue par le système est égal à sa variation d'enthalpie.

Donc, si le calorimètre est parfait, la variation d'enthalpie du système est nulle.

3) L'enthalpie est une fonction d'état extensive et additive, sa variation est indépendante du chemin suivi (qu'on ne connaît pas d'ailleurs) et est égal à la somme des variations d'enthalpie des constituants du système.

constituant 1 : eau initialement chaude. Sa variation d'enthalpie est  $\Delta H_1 = m_e c_o (\theta_f - \theta_i) < 0$ .

constituant 2: la glace qui passe à 0°C de l'état solide à l'état liquide et qui s'échauffe de 0°C à 38°C. Sa variation d'enthalpie est  $\Delta H_2 = m_g L + m_g c_o (\theta_f - \theta_o)$

La somme de ces deux variations d'enthalpie est nulle. On peut alors sortir L.

$$L = -c_o \frac{m_g (\theta_f - \theta_o) + m_e (\theta_f - \theta_i)}{m_g} \approx 340 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Faites attention à ne pas être numériquement trop précis. La précision des expériences de calorimétrie n'est jamais exceptionnelle.

4) Système : eau chaude + glace + calorimètre.

Le calorimètre va changer de température, il faut tenir compte de sa variation d'enthalpie liée à sa capacité thermique  $c_{cal}$  non nulle, grandeur évaluable lors d'une première manipulation.  $\Delta H_{cal} = c_{cal} (\theta_f - \theta_i)$

Il faut aussi tenir compte des fuites thermiques  $Q_{fuites}$ , chaleur reçue par le système, grandeur non connue. Pour les limiter, on essaie d'aller vite.

Le premier principe donne alors  $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_{cal} = Q_{fuites}$ .

5) Les machines thermiques fonctionnent grâce à des flux thermiques généralement obtenus par des variations spatiales de température (flux positif de la source chaude vers la source froide) fortement irréversibles, ce qui limite tout aussi fortement le rendement des machines thermiques.

Un changement d'état se fait sans variation de T, donc on a transfert thermique (important d'ailleurs) à température constante. On limite ainsi l'irréversibilité, donc le rendement expérimental est moins mauvais.