

Exercice 1 : Expressions de l'énergie interne

a) Proposer une interprétation physique à la capacité thermique à volume constant C_v ainsi qu'une unité. C_v mesure donc l'énergie qu'il est nécessaire de mettre en jeu pour augmenter ou diminuer la température d'un corps de 1K en maintenant son volume constant. $[C_v] = J/K$

b) On définit la capacité thermique massique à volume constant par $c_v = \frac{C_v}{m}$, pour l'air on a $c_v \approx 700 J \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}$. Le transfert d'énergie mis en jeu lors de la vaporisation d'1kg d'eau à 100°C et à 1 bar est de l'ordre de $l \approx 2100 kJ \cdot kg^{-1}$. Quelle serait la variation de température à imposer à 1kg de gaz pour mettre en jeu une variation de son énergie interne de l'ordre de l ? Conclure.

On veut $\Delta u = l = c_v \Delta T$ donc $\Delta T = \frac{\Delta u}{c_v} = 21 * \frac{10^5}{7 * 10^2} = 3000 K$ ce qui est énorme. On comprend l'intérêt de travailler avec des changements d'état dans les machines thermodynamiques.

c) On donne la capacité calorifique massique de l'eau $c_{eau} = 4185 J \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}$. Estimer le prix mis en jeu pour chauffer de 60°C les 200L d'eau d'un ballon d'eau chaude sanitaire.

L'énergie mise en jeu pour ce chauffage d'une phase condensée est $\Delta U(J) = mc_{eau} \Delta T$ et on peut convertir cette énergie en kWh soit $\Delta U(kWh) = \frac{mc_{eau} \Delta T}{1000 * 3600} \approx 2 * 4,185 * \frac{6 * 10^5}{3,6 * 10^6} \approx \frac{96}{7} \approx 14 kWh$ avec 1kWh à 0,2 euros on a un chauffage à 2,8 euros : ce qui n'est pas rien (en sachant qu'une douche consomme au moins 50 L).

Exercice 2 : Utilisation du premier principe

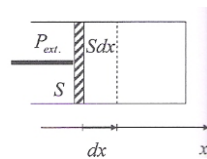
a) Énoncer le 1^{er} principe appliqué à un système au repos macroscopiquement et dans un réacteur également au repos macroscopiquement.

On a : $\Delta U = W + Q$

b) Travail des forces de pression extérieures non conservatives

On considère un réacteur cylindrique de section S fermé par un piston mobile. On note P la pression du fluide contenu dans le réacteur et P_{ext} la pression extérieure.

i) Donner l'expression de la force pressante $\vec{F}_{ext}$ s'exerçant sur le piston en fonction de P_{ext} et S .



On a : $\vec{F}_{ext} = P_{ext} S \vec{u}_x$

ii) Donner l'expression du travail élémentaire $\delta W_{ext \rightarrow piston}$ échangé entre l'extérieur et le piston par déplacement $d\vec{x}$ du piston sous la force $\vec{F}_{ext}$.

On a : $\delta W_{ext \rightarrow piston} = \vec{F}_{ext} \cdot d\vec{x} = P_{ext} S dx = -P_{ext} dV$

iii) Supposons que le piston soit soumis à un frottement solide $\delta W_{f,piston} < 0$, à un travail des forces de pression du gaz renfermé dans l'enceinte $\delta W_{f,piston}$. En appliquant le théorème de l'énergie cinétique sur un déplacement $d\vec{x}$ et entre deux positions de repos du piston, obtenir le travail $\delta W_{piston \rightarrow gaz}$ perçu par le gaz.

Le TEC appliqué au piston donne $dE_c = 0 = \delta W_{gaz \rightarrow piston} + \delta W_{f,piston} - P_{ext} dV$

Donc $\delta W_{piston \rightarrow gaz} = \delta W_{f,piston} - P_{ext} dV$

iv) En déduire l'expression du travail échangé par le gaz avec le piston $\delta W_{piston \rightarrow gaz}$ dans le cas d'un piston qui coulisse dans frottement.

Donc $\delta W_{piston \rightarrow gaz} = -P_{ext} dV$

c) On considère un chauffage isochore impliquant une variation de température ΔT du système.

i) Montrer que la variation d'énergie interne mesure le transfert thermique

D'après le 1^{er} principe : $\Delta U = W + Q = Q$ car $W = 0$

ii) Donner l'expression du transfert thermique dans le cas d'un chauffage isochore d'un gaz parfait de capacité thermique C_v

On a : $Q = C_v \Delta T$

Commenté [AM1]: Si E varie, c'est qu'il y a eu un transfert d'énergie $E_{echangée}$ avec l'extérieur, le système n'est pas isolé. $\Delta E = E_{echangée}$. Avec $E_{echangée} > 0$ si le système reçoit de l'énergie et $E_{echangée} < 0$ si le système cède de l'énergie à l'extérieur. Le 1^{er} principe est aussi appelé principe de conservation de l'énergie car les variations de l'énergie totale sont uniquement liées à des termes d'échange (et non à un terme de création). Ce principe n'est pas un résultat indépendant mais trouve aussi sa justification en mathématique avec le théorème d'Emmy Noether.

Exercice 3 : Utilisation du 1^{er} principe (suite)

a) Montrer qu'un chauffage isobare est plus coûteux qu'un chauffage isochore en considérant le cas d'un GP.

Si isobare : $Q = \Delta U - W = C_v \Delta T + P \Delta V = C_v \Delta T + \Delta PV = C_v \Delta T + nR \Delta T = (C_v + nR) \Delta T = C_p \Delta T > C_v \Delta T$

Au passage, on pose $C_p = C_v + nR$, $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ alors $C_v = \frac{nR}{\gamma-1}$ et $C_p = \frac{nR\gamma}{\gamma-1}$

b) Montrer que pour une phase condensée (par exemple l'eau liquide), on a $\Delta H \approx \Delta U = C \Delta T$.

Par définition : $H = U + PV$

Donc $dH = dU + VdP + PdV$

Pour une phase condensée : $dH \approx dU + VdP \approx C dT + VdP$

Soit pour 1 kg de phase condensée : $\Delta h \approx c \Delta T + v \Delta P$

On pourra envisager des transformations « extrêmes » telles que : $\Delta T \approx 1000K$ et $\Delta P \approx 100bar$

Dans le cas de l'eau $c \approx 10^3 J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$ et $v \approx 10^{-3} m^3 \cdot kg^{-1}$ soit $c \Delta T = 10^6 J \cdot kg^{-1}$ et $v \Delta P \approx 10^4 J \cdot kg^{-1}$

Soit : $\Delta h \approx c \Delta T$

c) Montrer que l'enthalpie mesure le transfert thermique lors d'une transformation monobare (avec une pression initiale P_i et finale P_f telle que : $P_{ext} = P_i = P_f$).

Entre deux états d'équilibre pour une transformation monobare et sans frottement dans un réacteur thermomécanique, on a :

$$P_i = P_f = P_{ext} \text{ et } W = -P_{ext} \Delta V = P_i V_i - P_f V_f$$

$$\text{Le premier principe donne : } \Delta U = W + Q \text{ soit : } Q = (U_f + P_f V_f) - (U_i + P_i V_i) = H_f - H_i = \Delta H$$

d) Le résultat précédent est-il encore vrai dans le cas d'une transformation isobare ?

Oui, car isobare implique monobare + mec rev (mais la démo est encore plus simple et faite en a))

e) On considère une transformation mécaniquement réversible et adiabatique d'un gaz parfait.

$$i) \text{ Montrer que : } \frac{dT}{T} = -\frac{(\gamma-1)dV}{V}$$

Avec le 1^{er} principe : $dU = \delta W + \delta Q$ devient $C_v dT = -pdV$

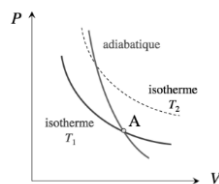
$$\text{On a aussi : } \frac{nR}{\gamma-1} dT = -\frac{nRT}{V} dV \text{ soit } \frac{dT}{T} = -\frac{(\gamma-1)dV}{V}$$

$$ii) \text{ Retrouver les lois de Laplace : } \begin{cases} PV^\gamma = Cte \\ TV^{\gamma-1} = Cte \\ P^{1-\gamma} T^\gamma = Cte \end{cases}$$

Et donc $d \ln(TV^{\gamma-1}) = 0$ et donc $TV^{\gamma-1} = Cte$ et on retrouve les autres relations avec les autres relations avec la loi des GP

iii) Un gaz parfait est à la température T_0 , la pression P_0 et à un volume V_0 . Montrer que la courbe représentant une transformation isotherme dans un diagramme $P(V)$ de ce gaz est moins pentue que celle d'une transformation adiabatique mécaniquement réversible.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{nRT_0}{V^2} \rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T(P_0, V_0) = -\frac{P_0}{V_0} \text{ et } \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial P_0(V_0/V)}{\partial V}\right)_S = \frac{-\gamma P_0 V_0^\gamma}{V^{\gamma+1}} = -\gamma \frac{P_0 V_0^\gamma}{V^{\gamma+1}} = -\gamma \frac{P}{V} \rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S(P_0, V_0) = -\gamma \frac{P_0}{V_0}$$



iv) Soit une compression adiabatique mécaniquement réversible d'un GP de 1 bar à 10 bar depuis une température de 300K. Quelle est la température finale (on prendra $\gamma = 1,5$ et $10^{1/3} \approx 2$)

On double la température : il ne faut pas confondre adiabatique et isotherme !

Commenté [A2]: La pression du système n'est pas forcément égale à la pression extérieure à tout instant, sauf dans l'état initial et final.

Exercice 4 : Interprétations

a)

- i) On considère une détente adiabatique mécaniquement réversible. Donner l'expression du travail δW_{rev} de détente.

Avec le 1^e principe, le 2nd principe et l'identité thermodynamique : $dU = \delta W_{rev} + \delta Q_{rev} = \delta W_{rev} = -pdV$

- ii) On considère une détente adiabatique mais réelle. Montrer que le travail de détente δW_{reel} est donné par $\delta W_{reel} = \delta W_{rev} + T\delta S_c$ et interpréter.

Avec le 1^e principe, le 2nd principe et l'identité thermodynamique :

$$dU = \delta W_{reel} + \delta Q = TdS - pdV = \delta W_{reel} + T\delta S_c - pdV$$

Soit : $\delta W_{reel} = \delta W_{rev} + T\delta S_c$ et donc $|\delta W_{reel}| \leq |\delta W_{rev}|$

La présence d'irréversibilité entraîne une moins bonne récupération de l'énergie.

b)

- i) En utilisant le 1^e principe, l'identité thermodynamique $dU = TdS - pdV$ et le 2nd principe, montrer que :

$$T\delta S_c = (P - P_{ext})dV + \frac{\delta Q(T_{ext} - T)}{T_{ext}} + \delta W_f$$

Où δW_f est l'éventuel travail des forces de frottement sur le piston, T_{ext} la température du seul thermostat et P_{ext} la pression du seul pressostat

$$\left\{ \begin{array}{l} dU = -P_{ext}dV + \delta Q + \delta W_f \\ dU = TdS - PdV \\ dS = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_c \end{array} \right. \rightarrow T\delta S_c = (P - P_{ext})dV + \frac{\delta Q(T_{ext} - T)}{T_{ext}} + \delta W_f$$

- ii) Interpréter chacun des termes de la relation précédente.

On retrouve que les sources d'irréversibilités sous bien la non uniformité du champ des températures, pressions et la présence de frottement

Exercice 5 : Applications

1) Travail des machines cycliques

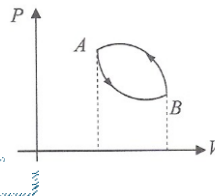
Les machines thermiques sont cycliques afin de mettre en jeu en continue des transferts d'énergie. On pourra souvent faire l'hypothèse de transformations mécaniquement réversibles.

- a) Quel est le lien entre le travail et l'aire algébrique du cycle ?

On a $W = -\oint PdV = -\text{Aire du cycle}$

- b) Justifier si le cycle ci-contre est moteur ou récepteur.

Ici l'aire est comptée négativement donc la machine est réceptrice car $W > 0$



2) Les machines de Carnot.

Les machines de Carnot sont :

- Cycliques
- Dithermes (au contact de 2 thermostats aux températures constantes T_f et $T_c > T_f$)
- Réversibles

- a) Ecrire soigneusement le 1^e principe et 2nd principe avec ces hypothèses

$$\text{cyclique : } \begin{cases} \Delta U = 0 \\ \Delta S = 0 \end{cases} \text{ ditherme : } \begin{cases} Q = Q_c + Q_f \\ S_e = \frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} \end{cases} \text{ réversible : } \begin{cases} S_c = 0 \\ \frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} = 0 \end{cases} \rightarrow \begin{cases} W + Q_c + Q_f = 0 \\ \frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} = 0 \end{cases}$$

- b) En déduire alors les rendements ou efficacités des moteurs, PAC et frigo de Carnot

Moteur ditherme Pompe à chaleur Réfrigérateur

Commenté [AM3]: On pourrait retrouver le second principe en postulant l'existence d'irréversibilités liées à la non uniformité de la pression, de la température et à la présence de frottements. Supposons l'existence d'une grandeur physique G telle que $\delta G > 0$ si la réaction envisagée est possible (critère d'évolution). A partir des considérations du 1^{er} chapitre, on aurait :

$$\delta G = (P - P_{ext})dV + \frac{\delta Q(T_{ext} - T)}{T_{ext}} + \delta W_f$$

$$\delta G = -P_{ext}dV + \delta Q + \delta W_f + PdV - T \frac{\delta Q}{T_{ext}}$$

D'après le 1^{er} principe :

$$\delta G = dU + PdV - T \frac{\delta Q}{T_{ext}}$$

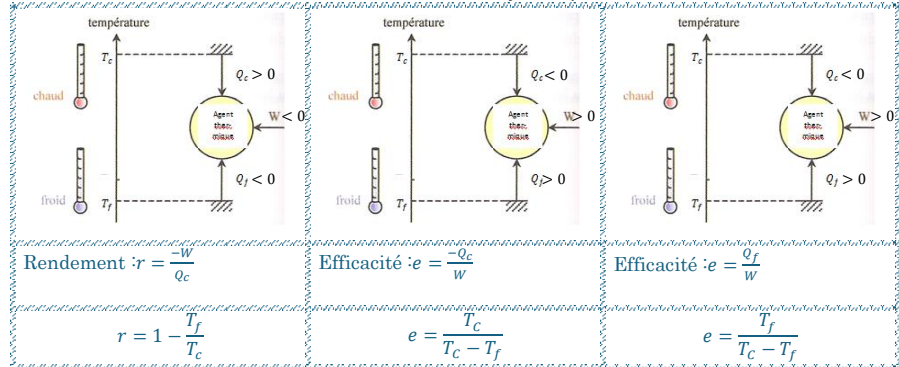
On définit l'entropie à l'aide de l'identité thermodynamique $TdS = dU + PdV$ et l'entropie échangée $\delta S_e = \frac{\delta Q}{T_{ext}}$

$$\delta G = TdS - T\delta S_e$$

Et on retrouve le second principe

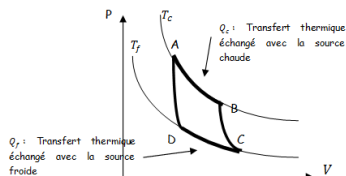
$$dS = \frac{\delta G}{T} + \delta S_e = \delta S_c + \delta S_e$$

Commenté [AM4]: Expérimentalement, on a des machines dithermes reliées à des pseudo-sources dont les températures évoluent. On pourra noter l'existence de machines trithermes. Dans le cas d'un frigo, le travail de compression est remplacé par une augmentation de pression réalisée par chauffage à l'aide d'une combustion.



c) Dessiner le cycle de Carnot suivi par un gaz parfait.

Il s'agit d'un cycle constitué de deux isothermes et de deux adiabatiques :



d) Pourquoi le rendement de Carnot est nécessairement inférieur à 1 ?

Après la phase de détente ABC dans cycle de Carnot, sans 2^e thermostat on serait amené à réemprunter le chemin CBA et donc perdre tout le travail moteur récupéré ! Il faut accepter de perdre de l'énergie pour en récupérer.

3) Les machines réelles

Les machines réelles sont le plus souvent :

- Cycliques
- ditherme

a) Peut-on utiliser le second principe sous la forme $\frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} = 0$ pour une machine réelle ?

Non, le cycle étant irréversible, l'utilisation du second principe s'accompagne d'une **inégalité** !

b) Souvent les compressions et détentes des gaz supposés parfaits sont adiabatiques et mécaniquement réversibles. Quelles relations seront à utiliser ?

Il faut utiliser les lois de Laplace.

c) Souvent les chauffages et refroidissements des GP seront isochores ou isobares. Quelles seront les expressions des transferts thermiques ?

Si isochore $Q = \Delta U = C_v \Delta T$ et si isobare $Q = \Delta H = C_p \Delta T$

Commenté [AM5]: Dans le cas irréversible, ditherme et cyclique :

$$0 = Q_c + Q_f + W$$

$$\left\{ 0 = \frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} + S_c \rightarrow \frac{Q_f}{T_c} = -\frac{T_f}{T_c} - \frac{T_f S_c}{Q_c} \right.$$

Pour un moteur :

$$r = -\frac{W}{Q_c} = \frac{Q_c + Q_f}{Q_c} = 1 + \frac{Q_f}{Q_c} = r_c - \frac{T_f S_c}{Q_c} < r_c$$

Les sources d'irréversibilité font diminuer le rendement !