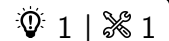


Transformations infinitésimales en thermodynamique

Transitoires thermiques

Exercice 1 : Chauffage isobare d'un gaz parfait



▷ *Transitoire thermique.*

1 Appliquons le premier principe au gaz entre les instants t et $t + dt$. La transformation est isobare avec $p = p_0$ (p pression du gaz) grâce au piston libre de coulisser. Le bilan d'enthalpie s'écrit

$$\frac{dH}{dt} \underset{\substack{\uparrow \\ \text{1er P}}}{=} RI^2 \underset{\substack{\uparrow \\ \text{GP}}}{=} C_P \frac{dT}{dt}.$$

d'où on déduit

$$\frac{dT}{dt} = \frac{RI^2}{C_P}$$

et en utilisant l'expression de $R(T)$ on obtient l'équation différentielle

$$\frac{dT}{dt} = \frac{R_0 I^2}{C_P T_0} T = \frac{T}{\tau} \quad \text{avec} \quad \tau = \frac{C_P T_0}{R_0 I^2}.$$

Cette équation s'intègre en

$$T(t) = A e^{+t/\tau},$$

et à l'instant initial

$$T(0) \underset{\substack{\uparrow \\ \text{CI}}}{=} T_0 \underset{\substack{\uparrow \\ \text{sol}}}{=} A$$

d'où on déduit finalement

$$T(t) = T_0 e^{+t/\tau}.$$

Si on écrit l'équation différentielle sous forme canonique, on constate que les deux préfacteurs sont de signe différents : le système est instable (cf. chapitre sur les systèmes linéaires), il est donc logique de trouver une solution divergente.

2 On en déduit

$$V(t) = \frac{nRT(t)}{p_0} = \frac{nRT_0}{p_0} e^{+t/\tau} \quad \text{soit} \quad V(t) = V_0 e^{+t/\tau}.$$

Exercice 2 : Canon à neige

oral banque PT |  2 |  2 | 



▷ *Transitoire thermique;*
▷ *Changement d'état.*

1 La goutte d'eau est un système fermé, en transformation monobare avec équilibre mécanique, qui n'échange d'énergie que par transfert thermique.

Bilan d'enthalpie entre t et $t + dt$:

$$dH \underset{\substack{\uparrow \\ \text{Joule}}}{=} m_0 c dT \underset{\substack{\uparrow \\ \text{1er P}}}{=} -\phi dt = -h(T - T_a) S dt.$$

| Il y a un signe car ϕ est une puissance cédée.

La goutte étant sphérique de rayon R constant, on en déduit

$$\frac{4}{3}\pi R^3 \mu c dT = -h(T - T_a) \times 4\pi R^2 dt$$

et finalement

$$\mu c R \frac{dT}{dt} = -3h(T - T_a).$$

2 Cette relation se réécrit

$$\frac{dT}{dt} + \frac{3h}{\mu c R} T = \frac{3h}{\mu c R} T_a,$$

où on identifie le temps caractéristique

$$\tau = \frac{\mu c R}{3h}.$$

Les solutions de cette équation s'écrivent

$$T = T_a + A e^{-t/\tau}.$$

As-tu bien pensé à la solution particulière $T = T_a$? Pour la retrouver : le second membre est constant, donc la solution particulière T_{part} aussi, et on la trouve directement sur l'équation différentielle :

$$0 + \frac{T_{part}}{\tau} = \frac{T_a}{\tau}.$$

La condition initiale donne

$$T(0) = T_0 = T_a + A \quad \text{donc} \quad A = T_0 - T_a.$$

Finalement,

$$T = T_a + (T_0 - T_a) e^{-t/\tau}$$

ce qui se met bien sous la forme cherchée,

$$\frac{T - T_a}{T_0 - T_a} = e^{-t/\tau}.$$

À l'instant t_1 ,

$$e^{-t_1/\tau} = \frac{T_1 - T_a}{T_0 - T_a} \quad \text{donc} \quad t_1 = -\tau \ln \frac{T_1 - T_a}{T_0 - T_a} \quad \text{soit} \quad t_1 = \tau \ln \frac{T_0 - T_a}{T_1 - T_a} = 4,0 \text{ s}.$$

3 La transformation est cette fois supposée instantanée et implique des changements macroscopiques. Elle est supposée sans travail, adiabatique et monobare donc d'après le premier principe

$$\Delta H = 0.$$

L'eau est partiellement solidifiée, on en déduit donc que la température finale est égale à la température de co-existence $T_{fus} = 0^\circ\text{C}$. Il y a donc simultanément solidification et échauffement de l'eau. On raisonne donc sur la transformation auxiliaire, fictive, suivante, dans laquelle les deux phénomènes ont lieu successivement :

▷ dans une première étape, toute l'eau passe de T_1 à T_{fus} ;

▷ dans une deuxième étape, une masse $(1 - x)m$ se solidifie, ce qui laisse bien une fraction massique x de liquide.

Le bilan enthalpique s'écrit

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = mc(T_{fus} - T_1) + (1 - x)m(-\ell_{fus}).$$

| L'enthalpie de fusion est l'opposée de l'enthalpie de solidification.

Par identification des deux expressions de ΔH , on en déduit

$$(x - 1)\ell_{fus} = -c(T_{fus} - T_1)$$

et ainsi

$$x = 1 - \frac{c(T_{fus} - T_1)}{\ell_{fus}} = 0,94.$$

4 Procédons au bilan enthalpique d'une transformation infinitésimale de durée dt au cours de laquelle une masse dm solidifie à température $T = T_{\text{fus}}$ constante. Le bilan enthalpique devient

$$dH = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{solidification}}}{-dm} \ell_{\text{fus}} = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{1er ppe}}}{-h(T_{\text{fus}} - T_a)} 4\pi R^2 dt.$$

ce que l'on peut réécrire

$$dm = \frac{h(T_{\text{fus}} - T_a) 4\pi R^2}{\ell_{\text{fus}}} dt$$

avant d'intégrer

$$\int_{(1-x)m}^m dm = \frac{h(T_{\text{fus}} - T_a) 4\pi R^2}{\ell_{\text{fus}}} \int_{t_1}^{t_2} dt$$

soit

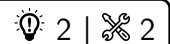
$$m - (1-x)m = \frac{h(T_{\text{fus}} - T_a) 4\pi R^2}{\ell_{\text{fus}}} (t_2 - t_1)$$

et on en déduit

$$t_2 = t_1 + \frac{x R \ell_{\text{fus}} \mu}{3h(T_{\text{fus}} - T_a)} = 21 \text{ s}.$$

On peut bien sûr intégrer « comme d'habitude », avec une constante d'intégration que l'on détermine à l'aide des conditions initiales ... mais attention, les conditions initiales de cette deuxième phase ne sont pas en $t = 0$ mais en $t = t_1$. Dans un tel cas, raisonner par séparation des variables est moins risqué sur la prise en compte des conditions initiales.

Exercice 3 : Chauffage par une pompe à chaleur



- ▷ Transitoire thermique;
- ▷ Machine thermique.

1 Comme la PAC fonctionne en régime permanent, alors l'énergie totale du fluide caloporteur est constante. Le bilan d'énergie interne du fluide caloporteur s'écrit donc

$$dU = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{1er P}}}{\mathcal{P}_f} dt + \mathcal{P}_c dt + \underset{\substack{\uparrow \\ \text{RP}}}{\mathcal{P}_m} dt = 0 \quad \text{d'où} \quad \boxed{\mathcal{P}_f + \mathcal{P}_c + \mathcal{P}_m = 0.} \quad (1)$$

Par ailleurs, comme le fluide évolue de manière réversible, il n'y a pas de création d'entropie. Le bilan d'entropie s'écrit donc

$$dS = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{2nd P}}}{\frac{\mathcal{P}_c}{T_c}} dt + \frac{\mathcal{P}_f}{T_f} dt + \underset{\substack{\uparrow \\ \text{RP}}}{\delta \mathcal{S}_c} = 0 \quad \text{d'où} \quad \boxed{\frac{\mathcal{P}_c}{T_c} + \frac{\mathcal{P}_f}{T_f} = 0.} \quad (2)$$

2 Au cours d'une évolution infinitésimale, l'intérieur de la maison reçoit de la part du fluide caloporteur le transfert thermique infinitésimal $\delta Q = -\mathcal{P}_c dt$. Le bilan d'énergie interne de l'intérieur de la maison s'écrit donc

$$dU = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{1er P}}}{-\mathcal{P}_c} dt = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{Joule}}}{C} dT_c, \quad \text{soit} \quad \boxed{\frac{dT_c}{dt} = -\frac{\mathcal{P}_c}{C}.} \quad (3)$$

3 D'après la relation (2),

$$\mathcal{P}_f = -\frac{T_f}{T_c} \mathcal{P}_c,$$

donc en injectant dans la relation (1)

$$\left(1 - \frac{T_f}{T_c}\right) \mathcal{P}_c + \mathcal{P}_m = 0 \quad \text{d'où} \quad \mathcal{P}_c = -\frac{\mathcal{P}_m}{C(1 - T_f/T_c)}$$

ce qui conduit avec la relation (3) au résultat attendu,

$$\boxed{\left(1 - \frac{T_f}{T_c}\right) \frac{dT_c}{dt} = \frac{\mathcal{P}_m}{C}.}$$

4 Par séparation des variables,

$$dT_c - T_f \frac{dT_c}{T_c} = \frac{P_m}{C} dt \quad \text{soit} \quad \int_{T_0}^{T_0+\Delta T} dT_c - T_f \int_{T_0}^{T_0+\Delta T} \frac{dT_c}{T_c} = \frac{P_m}{C} \int_0^\tau dt$$

ce qui donne en procédant aux intégrations

$$\Delta T - T_f \ln \frac{T_0 + \Delta T}{T_0} = \frac{P_m}{C} \tau$$


et ainsi

$$\tau = \frac{C}{P_m} \left[\Delta T - T_f \ln \left(1 + \frac{\Delta T}{T_0} \right) \right].$$

Thermodynamique différentielle

Exercice 4 : Démonstration de la loi de Laplace



 ▷ Gaz parfait ;
▷ Manipulation des différentielles.

1 Trois hypothèses : gaz parfait en transformation adiabatique et réversible. La loi de Laplace s'écrit

$$PV^\gamma = \text{cte}.$$

On combine ensuite avec l'équation d'état : d'une part,

$$\frac{nRT}{V} \times V^\gamma = \text{cte} \quad \text{d'où} \quad TV^{\gamma-1} = \text{cte}' ,$$

et d'autre part

$$P \left(\frac{nRT}{P} \right)^\gamma = \text{cte} \quad \text{d'où} \quad P^{1-\gamma} T^\gamma = \text{cte}'' .$$

2 La variation d'énergie interne au cours de la transformation s'écrit

$$dU = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{Joule}}}{C_V} dT = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{1er ppe}}}{\delta W_p} + 0$$

et en remplaçant

$$\frac{nR}{\gamma-1} dT = -P dV .$$

3 En prenant la différentielle de l'équation d'état,

$$V dP + P dV = nR dT .$$

On déduit alors de la question précédente

$$V dP + P dV = -(\gamma-1)P dV \quad \text{d'où} \quad V dP = -\gamma P dV .$$

4 La séparation des variables donne

$$\frac{dP}{P} = -\gamma \frac{dV}{V}$$

et par intégration


$$\ln P = -\gamma \ln V + \text{cte} \quad \text{soit} \quad \ln P + \gamma \ln V = \text{cte} \quad \text{et} \quad \ln(PV^\gamma) = \text{cte}$$

d'où on déduit la loi de Laplace,

$$PV^\gamma = \text{cte} .$$

Exercice 5 : Propriétés thermodynamiques de l'eau

CCP MP 2015 | 💡 2 | ✂ 2


 ▷ Manipulation des dérivées partielles ;
 ▷ Résolution de problème.

1 Voir figure 1. Le point triple correspond à l'unique couple pression, température pour lequel il y a coexistence stable entre les trois états solide, liquide et gaz. Le point critique est la fin de la courbe de vaporisation : au delà du point critique, les phases liquide et gaz ne sont plus discernables et forment la phase fluide supercritique.

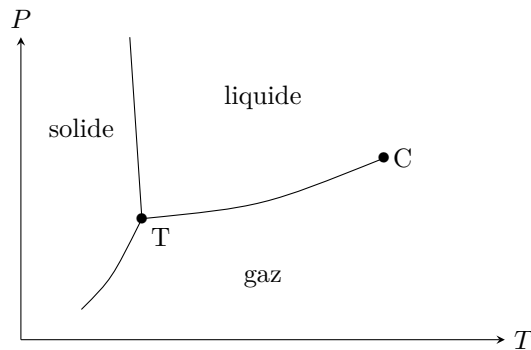


Figure 1 – Diagramme $p - T$ de l'eau.

2 Le coefficient directeur a vaut

$$a = \frac{p_T - p_0}{T_T - T_0} = -1,01 \cdot 10^7 \text{ Pa} \cdot \text{K}^{-1}$$

et l'ordonnée à l'origine b

$$b = p_0 - aT_0 = 2,75 \cdot 10^9 \text{ Pa}.$$

3 Considérons un patineur de masse $m = 80 \text{ kg}$, pour qui un seul pied est en contact avec la glace. La lame du patin est un rectangle de largeur $\ell = 5 \text{ mm}$ et de longueur $L = 30 \text{ cm}$, soit une surface $S = 15 \text{ cm}^2$. La pression exercée sur la glace vaut donc

$$P = \frac{mg}{S} = 5 \cdot 10^5 \text{ Pa}.$$

D'après la question précédente, la pression de fusion de l'eau à $T_g = -5^\circ \text{C}$ est donnée par

$$p_{\text{fus}} = aT_g + b = 4,2 \cdot 10^7 \text{ Pa},$$

très supérieure à celle exercée par le patin sur la glace. Ainsi, la pression exercée par le patin **n'est pas suffisante** pour faire fondre la glace. Le film d'eau se forme probablement suite à un échauffement local dû au travail des forces de frottement du patin sur la glace.

4 L'équation d'état d'un gaz parfait s'écrit

$$pV = nRT \quad \text{soit} \quad pv = \frac{RT}{M}$$

sous forme massique, avec $R = 8,3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

5 Pour un gaz parfait,

$$v = \frac{RT}{M} \frac{1}{p} \quad \text{d'où} \quad \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = -\frac{RT}{M} \frac{1}{p^2} = -\frac{v}{p}$$

ce qui donne bien

$$\chi_T = \frac{1}{p}.$$

6 D'après la question 4, si la température est constante alors le produit pv est constant et clairement indépendant de p , ce qui graphiquement se traduit bien par une droite horizontale.

7 Par définition,

$$\frac{1}{v} \left(\frac{\partial(pv)}{\partial p} \right)_T = \frac{v \times 1}{v} + \frac{p}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = 1 - p \chi_T$$

et comme $\chi_{T,GP} = 1/p$ on obtient bien

$$\boxed{\frac{1}{v} \left(\frac{\partial(pv)}{\partial p} \right)_T = 1 - \frac{\chi_T}{\chi_{T,GP}}}$$

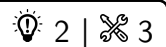
Ainsi, si pv est une fonction croissante de p le long d'une isotherme alors


$$\frac{1}{v} \left(\frac{\partial(pv)}{\partial p} \right)_T > 0 \quad \text{soit} \quad \frac{\chi_T}{\chi_{T,GP}} < 1$$

ce qui signifie bien que le fluide est moins compressible qu'un gaz parfait.

8 Au voisinage de ce minimum, on peut considérer $pv \simeq \text{cte}$, la valeur dépendant de l'isotherme considérée, **ce qui est bien le comportement d'un gaz parfait.**

Exercice 6 : Transformation polytropique



-  ▷ Gaz parfait ;
- ▷ Identité thermodynamique ;
- ▷ Manipulation des différentielles.

Commençons par écrire l'équation d'état en fonction de r et v ,

$$P \frac{V}{m} = \frac{n}{m} RT \quad \text{soit} \quad Pv = \frac{RT}{M} \quad \text{d'où} \quad Pv = rT.$$

1 D'après l'identité thermodynamique,

$$T ds = du + P dv = c dT.$$

Or pour un gaz parfait

$$du = c_V dT \quad \text{et} \quad P = \frac{rT}{v}$$

d'où on déduit

$$c_V dT + \frac{rT}{v} dv = c dT$$

et ainsi

$$\boxed{(c - c_V) \frac{dT}{T} - r \frac{dv}{v} = 0.}$$

2 La relation précédente s'écrit

$$(c - c_V) \frac{dT}{T} = r \frac{dv}{v},$$

donc en intégrant

$$(c - c_V) \ln T = r \ln v + \text{cte}$$

ce que l'on peut réécrire

$$\ln T - \frac{r}{c - c_V} \ln v = \text{cte} \quad \text{soit} \quad \ln \left(T \times v^{-r/(c-c_V)} \right) = \text{cte} \quad \text{donc} \quad \ln \left(\frac{Pv}{r} \times v^{-r/(c-c_V)} \right) = \text{cte}.$$

On en déduit donc que

$$Pv^{1-r/(c-c_V)} = \text{cte}$$

ce qui est bien de la forme demandée avec

$$k = 1 - \frac{r}{c - c_V} = \frac{c - c_V - r}{c - c_V} \quad \text{d'où} \quad \boxed{k = \frac{c - c_P}{c - c_V}}.$$

en utilisant la relation de Mayer sous forme massique.

3 La relation de la question 1 s'écrit

$$\frac{dT}{T} - \frac{r}{c - c_V} \frac{dv}{v} = 0 \quad \text{soit} \quad \frac{dT}{T} + (k - 1) \frac{dv}{v} = 0.$$

Au cours de la transformation, le travail massique reçu dû aux forces de pression s'écrit

$$\delta w = -P dv = -rT \frac{dv}{v} \quad \text{d'où} \quad \boxed{\delta w = \frac{r}{k - 1} dT.}$$

4 On a

$$du = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{1er ppe}}}{\delta w} + \underset{\substack{\uparrow \\ \text{Joule}}}{\delta q} = c_V dT = \frac{r}{\gamma - 1} dT$$

Ainsi,

$$\boxed{\delta q = r \left(\frac{1}{\gamma - 1} - \frac{1}{k - 1} \right) dT.}$$

5 • **Isobare** : il faut $P = \text{cte}$, ce qui est possible si $k = 0$.

• **Isochore** : il faut $v = \text{cte}$, et d'après la relation polytropique

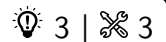
$$P^{1/k} v = \text{cte}.$$

On veut donc $1/k = 0$ ce qui est possible si $k \rightarrow \infty$.

• **Adiabatique** : il faut $\delta q = 0$, ce qui est possible si $k = \gamma$. La relation polytropique redonne alors comme prévu la loi de Laplace (adiabatique réversible d'un gaz parfait).

• **Isotherme** : d'après l'équation d'état, une isotherme se caractérise par $Pv = rT = \text{cte}$, ce qui est possible pour $k = 1$.

Exercice 7 : Coefficients thermoélastiques



- ▷ Manipulation des différentielles ;
- ▷ Intégration de dérivées partielles.

1 Le coefficient χ_T quantifie l'effet de la pression sur le volume du système (« compressibilité ») à température constante (« isotherme »). De même, le coefficient α_P quantifie l'effet de la température sur le volume du système (« dilatation ») à température constante (« isotherme »). Enfin, le coefficient β_V quantifie l'effet de la température sur la pression (« compression ») à volume constant (« isochore »).

2 L'équation d'état d'un gaz parfait peut se réécrire sous la forme

$$V = \frac{nRT}{P},$$

ce qui permet de considérer le volume V comme une fonction de n, T et P . On peut alors calculer les deux premiers coefficients : d'une part,

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \times \left(-\frac{nRT}{P^2} \right) = \frac{P}{nRT} \times \frac{nRT}{P^2} \quad \text{soit} \quad \boxed{\chi_T = \frac{1}{P}.}$$

De même,

$$\alpha_P = \frac{1}{V} \times \frac{nR}{P} = \frac{P}{nRT} \times \frac{nR}{P} \quad \text{donc} \quad \boxed{\alpha_P = \frac{1}{T}.}$$

Enfin, le calcul de β_V demande de réécrire l'équation d'état sous la forme

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

d'où on déduit

$$\beta_V = \frac{1}{P} \times \frac{nR}{V} = \frac{V}{nRT} \times \frac{nR}{V} \quad \text{soit} \quad \boxed{\beta_V = \frac{1}{T}}.$$

3 Intégrons par rapport à la température et à pression fixée la définition de α_P ,

$$\left. \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \right|_{P,n} = \alpha_P = \text{cte} \quad \text{soit} \quad \ln V = \alpha_P T + f(P),$$

où $f(P)$ joue le rôle de « constante d'intégration qui dépend de la pression », puisque l'intégration se fait à pression fixée.

Attention lors de l'intégration des dérivées partielles : comme la dérivée est calculée en maintenant certaines variables constantes, alors la constante d'intégration peut a priori dépendre de ces variables. Il s'agit d'une « constante partielle ».

4 Calculons la différentielle de l'expression obtenue précédemment,

$$d(\ln V) = \alpha_P dT + df \quad \text{soit} \quad \frac{dV}{V} = \alpha_P dT + df.$$

Pour trouver la différentielle d'une fonction, le plus efficace est de passer par la dérivation :

$$\frac{d}{dV}(\ln V) = \frac{1}{V} \quad \text{donc} \quad d(\ln V) = \frac{dV}{V}.$$

En outre, par définition de χ_T , on a dans le cas isotherme ($dT = 0$)

$$\frac{dV}{V} = -\chi_T dP,$$

ce qui permet d'identifier

$$-\chi_T dP = df.$$

On en déduit

$$\frac{df}{dP} = -\chi_T \quad \text{d'où} \quad f(P) = -\chi_T P + \text{cte},$$

car χ_T prend une valeur constante.

5 En combinant les résultats précédents,

$$\ln V = \alpha_P T - \chi_T P + \text{cte}$$

L'état de référence permet d'éliminer la constante par soustraction, ce qui donne

$$\ln \frac{V}{V_0} = \alpha_P (T - T_0) - \chi_T (P - P_0).$$

et finalement

$$\boxed{V = V_0 e^{\alpha_P (T - T_0)} e^{-\chi_T (P - P_0)}}.$$

6 On reprend la relation précédente exprimée entre les états (1) et (2) :

$$\ln \frac{V_2}{V_1} = \alpha_P (T_2 - T_1) - \chi_T (P_2 - P_1) \stackrel{\uparrow}{=} 0$$

indéformable

On en déduit

$$\boxed{\Delta P = \frac{\alpha_P (T_2 - T_1)}{\chi_T} = 6 \cdot 10^7 \text{ Pa} = 60 \text{ bar}}.$$