

**TD de thermodynamique n° 5**  
*Conséquences des deux principes*  
*Machines thermiques – Potentiels thermodynamiques*

## 1 Cycle avec une seule source de chaleur.

Soit un système pouvant, pendant un cycle, recevoir du travail  $W$  de l'extérieur et une quantité de chaleur  $Q$  fournie par une source de chaleur parfaite de température  $T_s$ .

Écrire pour un cycle le bilan énergétique de l'ensemble {système + source }, supposé isolé thermiquement, puis le bilan entropique.

Montrer qu'il est impossible qu'une machine puisse fournir du travail avec une seule source de chaleur.

## 2 Pompe à chaleur.

Une pompe à chaleur fonctionne de manière réversible entre deux sources de chaleur. L'une est un lac à température constante  $T_0$  (source froide) et l'autre est une masse  $M$  d'eau initialement à la température  $T$  (source chaude). Lorsque le fluide de la pompe décrit un cycle, il reçoit le travail  $W$  du moteur qui fait fonctionner la pompe, la quantité de chaleur  $Q_0$  de la source froide, et il fournit la quantité de chaleur  $Q$  à la source chaude.

1/ Dessiner le schéma de fonctionnement faisant apparaître ces différents éléments.

2/ En exploitant les principes de la thermodynamique, exprimer l'efficacité  $\eta$  de la pompe en fonction des températures des sources.

3/ On veut élever la température de la source chaude de  $T_1$  à  $T'_1$ . La chaleur spécifique massique  $c$  de l'eau est supposée constante.

(a) Au cours d'un cycle du fluide de la pompe, la température de la source chaude augmente d'une quantité  $dT$  que l'on considère comme infinitésimale. Calculer le travail  $\delta W$  à fournir à la pompe pour obtenir ce résultat. Quelle est la relation entre la température  $T$  de l'eau et l'énergie fournie à la machine ?

Calculer  $W$  pour  $M = 1$  tonne,  $c = 4,18 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ,  $T_0 = 290 \text{ K}$ ,  $T_1 = 300 \text{ K}$  et  $T'_1 = 340 \text{ K}$ .

(b) Quel travail  $W'$  aurait-il fallu fournir pour chauffer la masse  $M$ , par exemple avec une résistance chauffante ? Calculer la valeur numérique de  $W'$  et du rapport  $W'/W$  en utilisant les données numériques fournies.

## 3 Cycle de Joule.

Le fonctionnement d'un moteur à réaction peut être modélisé par le cycle "de Joule" (ou de Brayton) constitué de deux adiabatiques et de deux isobares correspondants aux pressions  $P_1$  et  $P_2$ ,

avec  $P_1 > P_2$ . Le fluide est de l'air assimilé à un gaz parfait diatomique. Les transformations sont réversibles.

1/ Représenter le cycle en coordonnées de Clapeyron. Dans quel sens est-il parcouru ?

2/ Les transferts thermiques qui interviennent dans les phases isobares sont-ils fournis par des thermostats ?

3/ Définir le rendement du moteur et le calculer en fonction de  $x = P_1/P_2$ .

## 4 Pollution thermique

Une centrale de production d'électricité utilise comme source froide l'eau d'une rivière. On se propose de déterminer l'échauffement de l'eau de la rivière qui en résulte. La machine comporte un fluide qui joue le rôle du système thermodynamique étudié. Ce système subit une suite de transformations cycliques identiques au cours desquelles il échange de la chaleur avec une source chaude (température  $T_2$ ) et la source froide (température  $T_1$ ) en fournissant de l'énergie mécanique au réseau électrique.

La puissance mécanique reçue par le système est  $\mathcal{P}$ . La puissance thermique<sup>1</sup> reçue par le système de la part de la source froide (respectivement chaude) est  $\pi_1$  (respectivement  $\pi_2$ ).

1/ Quels sont les signes des grandeurs algébriques  $\mathcal{P}$ ,  $\pi_1$  et  $\pi_2$  ?

(a) Définir l'efficacité  $\eta$  de l'installation et donner son expression en fonction des puissances mécaniques et thermiques pertinentes.

(b) Montrer que  $\eta$  est bornée supérieurement. Calculer la valeur  $\eta_{\max}$  de cette borne supérieure (on donnera son expression en fonction de  $T_1$  et  $T_2$ ). Quand l'efficacité de l'installation est-elle optimale ? Calculer  $\eta_{\max}$  pour une source froide à 16 °C et une source chaude à 350 °C.

2/ Dans ce qui suit on suppose que l'installation fonctionne dans des conditions telles que  $\eta = 0,8 \eta_{\max}$ .

(a) Exprimer  $\pi_1$  en fonction de  $\eta$  et  $\mathcal{P}$ .

(b) On appelle  $\Delta T$  l'élévation de la température de l'eau de la rivière entre l'amont et l'aval de son cours due au fonctionnement de la centrale. Donner son expression en fonction du débit volumique  $D$  de la rivière, de la masse volumique  $\mu$  de l'eau, de la chaleur spécifique massique à pression constante  $c_p$  de l'eau (considérée comme indépendante de la température), de  $|\mathcal{P}|$  et de  $\eta$ .

(c) Calculer  $\Delta T$  avec les données suivantes :  $|\mathcal{P}| = 0,5 \text{ GW}$ ,  $D = 200 \text{ m}^3/\text{s}$ ,  $c_p = 1 \text{ cal.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$ .

## 5 Moteur quasicyclique entre deux pseudo-sources.

Un moteur ditherme fonctionne entre une pseudo-source chaude constituée d'eau liquide de capacité thermique  $C = 4,18 \text{ kJ.K}^{-1}$  et de température initiale  $T_{01} = 320 \text{ K}$  et une pseudo-source froide constituée d'eau liquide (même capacité thermique  $C$ ) de température initiale  $T_{02} = 280 \text{ K}$  ; il est constitué d'un corps pur formant un système ( $\Sigma$ ). On note  $T_1(t)$  et  $T_2(t)$  les températures des deux pseudo-sources à un instant  $t$  quelconque.

---

1. Les puissances thermiques sont les transferts thermiques par unité de temps.

Entre les instants  $t$  et  $t + dt$ , le système ( $\Sigma$ ) constitue approximativement un moteur cyclique ditherme fonctionnant de manière *réversible* entre les sources chaude à la température  $T_1(t)$  et froide à température  $T_2(t)$ . ( $\Sigma$ ) reçoit un travail algébrique  $\delta W$  et des transferts thermiques algébriques  $\delta Q_1$  et  $\delta Q_2$ . Pendant le même intervalle de temps, les températures des pseudo-sources varient de  $dT_1$  et  $dT_2$ .

En écrivant les deux principes de la thermodynamique, déterminer la température finale des pseudo-sources, le travail total  $W$  et le transfert thermique total  $Q_1$  fourni par la source chaude à ( $\Sigma$ ). Calculer l'efficacité thermodynamique globale et commenter.

## 6 Relations de Maxwell.

On considère un corps pur, sous une seule phase, dont l'état est caractérisé par 2 des variables thermodynamiques suivantes : pression  $P$ , volume  $V$ , température  $T$ , énergie interne  $U$ , enthalpie  $H$ , entropie  $S$ , énergie libre  $F = U - TS$  et enthalpie libre  $G = H - TS$ .

1/ Rappeler les différentielles des fonctions d'état  $U$ ,  $H$ ,  $F$  et  $G$  en fonction des variables  $T$ ,  $P$ ,  $S$  et  $V$  et en déduire les 4 relations de Maxwell exprimant les dérivées partielles de l'entropie par rapport à  $V$  et  $P$ .

2/ On comprime réversiblement, de 1 à 10 atmosphères, une masse d'hexane *liquide* prise à la température  $T = 300$  K, dans un récipient à parois adiabatiques.

Déterminer la variation de température  $\Delta T$  du liquide. Cette variation sera supposée très faible devant  $T$  et on l'exprimera en fonction de  $T$ ,  $\rho$  (masse volumique),  $\alpha$  (coefficient de dilatation isobare),  $c_P$  (chaleur massique) et de la variation de pression.

*Indication* : on calculera la dérivée partielle de  $T$  par rapport à  $P$  à entropie constante. On donne  $\rho = 0.655$  kg/ $\ell$ ,  $\alpha = 1.35 \times 10^{-3}$  K $^{-1}$ ,  $c_P = 2.27$  J.g $^{-1}$ .K $^{-1}$ .

## 7 Coefficients calorimétriques.

On rappelle l'expression de la quantité de chaleur  $\delta Q$  reçue par un système au cours d'une transformation infinitésimale réversible :

$$\delta Q = C_V dT + \ell dV = C_P dT + k dP . \quad (1)$$

1/ Montrer, en considérant une transformation isotherme (c'est à dire  $dT = 0$ ) puis une transformation isentropique (soit  $\delta Q = 0$  dans le cas réversible que l'on étudie ici) que le coefficient  $\gamma$  vaut :

$$\gamma \stackrel{\text{def}}{=} \frac{C_P}{C_V} = \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S}{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T} .$$

C'est à dire que  $\gamma$  correspond au rapport des pentes de l'isentropique et de l'isotherme dans le diagramme de Clapeyron. Qu'en est-il dans le cas d'un gaz parfait ?

2/ En écrivant dans (1)  $dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP$ , et en utilisant les relations de Clapeyron, établir la forme générale de la relation de Mayer :

$$C_P - C_V = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P .$$

- 3/ On considère un gaz qui obéit à l'équation de van der Waals  $(P + n^2 a/V^2)(V - nb) = nRT$ .
- Donner l'expression du coefficient  $\ell$  en fonction de  $P$ ,  $V$  et  $a$ .
  - Montrer que  $(\partial C_V / \partial V)_T = 0$ , c.a.d que  $C_V$  est indépendant du volume. Pour la dépendance en température, on fait l'hypothèse que la capacité molaire à volume constant varie selon la loi  $C_V = A + BT$ , où  $A$  et  $B$  sont des constantes.
  - Exprimer les variations d'énergie interne  $dU$  et d'entropie  $dS$  au cours d'une transformation infinitésimale en utilisant les variables  $T$  et  $V$ .
  - En déduire l'expression des variations d'énergie interne et d'entropie pour une transformation finie quelconque d'un état 1 vers un état 2.

## 8 Électrostriction.

Un condensateur plan, de capacité dans le vide  $C_0 = 10 \mu\text{F}$  est plongé dans un diélectrique liquide "linéaire" caractérisé par sa perméabilité relative  $\varepsilon_r$ , fonction des seules variables  $T$  et  $P$ . Les variables naturelles du problème sont  $P$ ,  $T$  et  $\varphi$  (la différence de potentiel entre les armatures du condensateur). Le travail fourni par le milieu extérieur dans une transformation élémentaire réversible s'écrit  $\delta W = -P dV + \varphi dq$  où  $V$  est le volume de diélectrique et  $q$  la charge du condensateur. On pose, pour la quantité de chaleur fournie dans cette transformation,  $\delta Q = C dT + k dP + k' d\varphi$ .

1/ Donner  $dS$ . Montrer que la différentielle de la fonction d'état  $G = H - TS - \varphi q$  fait intervenir les mêmes variables que  $dS$ .

Calculer ainsi de façon générale  $(\partial V / \partial \varphi)_{T,P}$ ,  $k$  et  $k'$  en utilisant les relations de Maxwell.

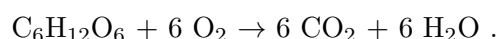
2/ Dans le cas d'un diélectrique linéaire,  $q = \varepsilon_r C_0 \varphi$ . Le diélectrique est du sulfure de carbone pour lequel  $\varepsilon_r = 2,63$ ,  $(\partial \varepsilon_r / \partial P)_T = 1,7 \times 10^{-9} \text{ Pa}^{-1}$ ,  $(\partial \varepsilon_r / \partial T)_P = -2,4 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ . Calculer  $k'$  et  $(\partial V / \partial \varphi)_{T,P}$ .

3/ Montrer que si l'on charge réversiblement le condensateur en faisant varier le potentiel de 0 à  $\varphi_m = 10^4 \text{ V}$  et en maintenant la température et la pression constantes, le volume du diélectrique diminue de  $\Delta V$ . Faire le calcul numérique avec les données précédentes.

## 9 Fonctionnement thermodynamique d'un muscle.

Les muscles sont des systèmes thermodynamiques qui produisent du travail et puisent leur énergie dans la combustion du sucre. dans cet exercice, on examine les bilans énergétiques sans entrer dans le mécanisme du fonctionnement des muscles.

La réaction chimique de "combustion" du glucose s'écrit :



Le système (le muscle) évolue dans l'atmosphère : on admet donc qu'il est couplé à un thermostat ( $T_0 = 25\text{ °C}$ ) et à un réservoir de pression (pression atmosphérique  $P_0$ ). Pour tous les calculs on utilisera les données du tableau figurant en fin d'exercice.

- 1/ Si on fait brûler du glucose dans l'oxygène, quelle est la chaleur de combustion molaire  $Q$  ?
- 2/ Quel est le travail maximal que le muscle peut produire par mole de glucose consommée ?
- 3/ En admettant pour simplifier que le fonctionnement est réversible, quel est le transfert thermique dégagé dans l'environnement par le muscle par mole de glucose consommée ?
- 4/ Un cycliste de haut niveau développe une puissance de 500 W. Quelle masse de glucose consomme-t-il en une heure ? Quel transfert thermique effectue-t-il dans l'environnement ?

	$H$ (en kJ)	$S$ (en J.K <sup>-1</sup> )
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	-1268	212
O <sub>2</sub>	0	205,1
CO <sub>2</sub>	-393,5	213,7
H <sub>2</sub> O	-285,8	69,9

Les données sont des quantités molaires. Elles sont relatives à la température  $T_0 = 25\text{ °C}$  et à la pression atmosphérique  $P_0$ .

## 10 Système magnétique.

Pour une substance magnétique, les variables thermodynamiques sont le champ magnétique  $\vec{B}$  (grandeur intensive) et la magnétisation  $\vec{M}$ . On les considère pour simplifier unidirectionnels et uniformes dans l'espace. Alors le travail reçu par le système lorsque le champ magnétique  $B$  induit une modification  $dM$  de la magnétisation est :

$$\delta W = B dM .$$

Ainsi, le premier principe prend la forme  $dU = \delta Q + B dM$ . L'équation d'état du système est donnée par la loi de Curie :

$$M = \kappa B / T , \tag{1}$$

où  $\kappa$  est une grandeur extensive (positive) que nous allons considérer constante dans tout ce qui suit. L'équation (1) caractérise les substances que l'on appelle "paramagnétiques".

1/ Montrer que les capacités thermiques à magnétisation constante  $C_M$  et à champ magnétique constant  $C_B$  sont :

$$C_M = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_M , \quad C_B = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_B - B \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_B .$$

2/ Comme pour un gaz parfait, on montre (et nous l'admettrons dans un premier temps) que  $(\partial U / \partial M)_T = 0$ , c'est à dire que l'équation (1) correspond à une substance qui vérifie la première loi de Joule. En déduire que

$$C_B - C_M = \frac{M^2}{\kappa} .$$

Comment peut-on appeler cette formule ?

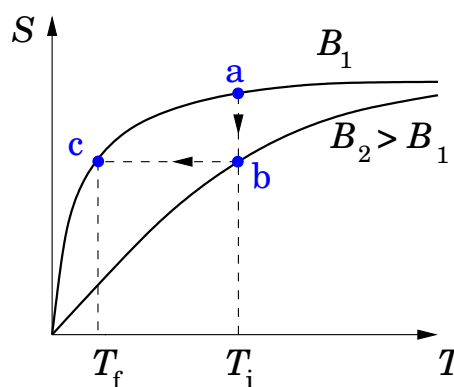
3/ En introduisant la fonction d'état  $G = U - TS - BM$ , et en égalant ses dérivées croisées, montrer que

$$\left(\frac{\partial S}{\partial B}\right)_T = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_B = -\frac{\kappa B}{T^2}. \quad (2)$$

4/ À l'aide de la relation de chaîne montrer que

$$\left(\frac{\partial T}{\partial B}\right)_S = \frac{\kappa B}{C_B T}. \quad (3)$$

5/ Un système magnétique se refroidit si le champ  $B$  est diminué adiabatiquement. En utilisant les propriétés établies ci-dessus, vérifier l'allure qualitative de l'entropie  $S$  en fonction de  $T$  et  $B$  illustrée sur le schéma ci-contre. Discuter comment, en suivant le chemin en pointillés de ce schéma ( $a \rightarrow b \rightarrow c$ ), on peut refroidir un tel système à de très basses températures.



6/ Calculer la quantité de chaleur reçue par le système lors de l'aimantation isotherme et réversible correspondant au chemin allant de  $a$  vers  $b$  sur la figure.

7/ En supposant que  $C_M$  se comporte comme  $\alpha T^3$  à basse température (où  $\alpha$  est une constante) montrer que alors la relation (3) devient  $(\partial T/\partial B)_S \simeq T/B$ . Lors de la désaimantation adiabatique  $b \rightarrow c$ , calculer alors la température finale  $T_f$  en fonction de  $T_i$ ,  $B_1$  et  $B_2$ .

8/ Pour ne pas laisser de "trou" dans notre raisonnement, on veut démontrer que les substances régies par la loi de Curie (1) vérifient effectivement la première loi de Joule (admise à la question 2/).

- En écrivant pour une transformation infinitésimale réversible  $\delta Q = C_M dT + \ell dM$ , montrer que la relation de Clapeyron pour  $\ell$  s'écrit ici  $\ell = -T(\partial B/\partial T)_M$  (indice : on pourra utiliser la relation de Maxwell qui découle de l'expression de  $dF$  où  $F = U - TS$ ).
- En déduire la première loi de Joule (indice : écrire  $dU = \delta Q + \delta W$ ).
- Pour les courageux : Pour le système considéré, l'enthalpie est définie par  $H = U - BM$ . Vérifiez que le système n'obéit pas à la deuxième loi de Joule, c.a.d. que  $(\partial H/\partial B)_T \neq 0$  (on trouve  $(\partial H/\partial B)_T = -2M$ ).

## 11 Autres exercices et problèmes

Voici une liste d'exercices que vous pouvez traiter en vous reportant sur la page web de l'enseignement :

- Partiel 2003/2004 : problème 2 (corrigé).
- Examen 2003/2004 : problème 1 (non corrigé).
- Partiel 2004/2005 : problème 2 (non corrigé).

Partiel 2005/2006 : problème 2 (corrigé).  
Examen 2005/2006 : problème 1 (corrigé).  
Partiel 2006/2007 : problème 3 (corrigé).  
Examen 2006/2007 : problème 2 (corrigé).  
Partiel 2007/2008 : problème 2 (corrigé).  
Examen 2007/2008 : problème 1 (corrigé).  
Partiel 2009/2010 : problème 1 (corrigé).  
Partiel 2010/2011 : problème 2 (corrigé).  
Partiel 2011/2012 : problème 2 (non corrigé).