

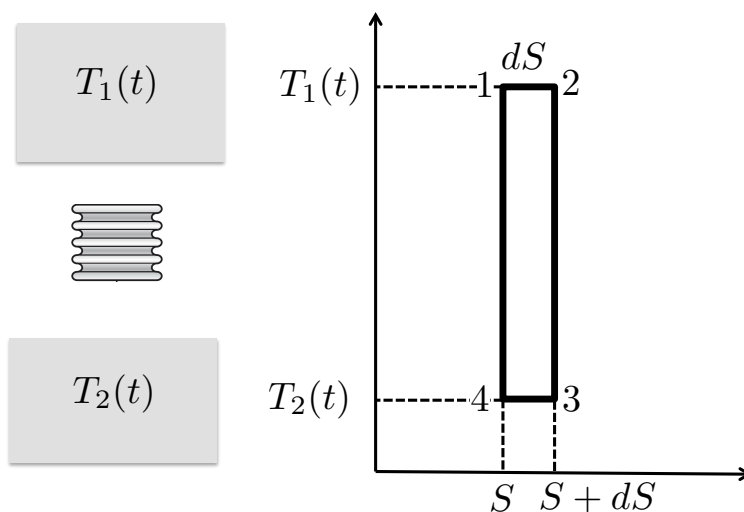
Nom :

Prénom :

N° Sciper :

**A. Transfert thermique à travail maximal (4/10 points)**

On a deux blocs solides indéformables, numérotés 1 et 2, comprenant chacun  $N$  moles d'une même substance. Une machine thermique idéale va opérer par étapes infinitésimales des transferts de chaleur réversibles. On peut se représenter cette machine comme comportant un soufflet permettant d'opérer un cycle de Carnot infinitésimal entre les deux blocs, parcouru dans le sens d'un cycle moteur. Le soufflet contient un gaz parfait.



L'énergie interne du bloc  $j$  est donnée par  $U_j(t) = 3NRT_j(t)$ , où  $T_j$  est la température du bloc  $j$  ( $j = 1, 2$ ). Initialement, le bloc  $j = 1$  est à la température  $T_{1i}$  et le bloc 2 à la température  $T_{2i} < T_{1i}$ . La conductivité thermique des blocs est telle qu'en tout temps on peut considérer que chaque bloc a partout la même température.

Concernant le gaz parfait, on a  $pV = N_gRT_g$  et  $U_g = cN_gRT_g$ , où  $N_g$  est le nombre de moles du gaz dans le soufflet,  $V$  son volume,  $p$  sa pression,  $T$  sa température, et  $R$  la constante des gaz parfaits,  $c$  un nombre.

Chaque processus de chaque exécution du cycle est supposé réversible. Les températures des blocs changent au fur et à mesure de l'exécution des cycles opérés sur le gaz dans le soufflet. Toutefois, comme le cycle est infinitésimal, au premier ordre, du point de vue du gaz, chaque exécution du cycle constitue, au premier ordre d'approximation, un cycle de Carnot. Par exemple, le transfert thermique infinitésimal reçu du bloc 1 dans le processus  $1 \rightarrow 2$  est donné par  $T_1 dS$ , comme s'il s'agissait d'un processus isotherme. En revanche, cet échange provoque un changement d'énergie interne du bloc  $dU_1 = 3NRdT_1$ . Ainsi le cycle est caractérisé par :

- 1 - 2 :** détente isotherme à la température  $T_1(t)$ , caractérisée par un transfert d'entropie  $dS$ ,
- 2 - 3 :** détente adiabatique de la température  $T_1(t)$  à  $T_2(t)$ ,
- 3 - 4 :** compression isotherme à la température  $T_2(t)$ , caractérisée par un transfert  $-dS$ ,
- 4 - 1 :** compression adiabatique de  $T_2(t)$  à  $T_1(t)$ .

*Questions et réponses sur la page suivante !*

1. **(0.5 point)** Montrer que pendant une exécution du processus  $1 \rightarrow 2$ , la température  $T_1$  du bloc 1 change d'une quantité  $dT_1$  donnée par,

$$dT_1 = \frac{-T_1}{3NR} dS$$

2. **(0.5 point)** Quelle hypothèse de la donnée permet d'affirmer que, pour chaque exécution des processus (1-2) et (3-4), la diminution d'entropie du bloc 1 est égale à l'augmentation d'entropie du bloc 2 ?

La donnée stipule que .....

3. **(1.0 point)** Les deux blocs ont leurs températures qui se rapprochent et atteignent une valeur commune  $T_f$  asymptotiquement. Trouver la condition qui détermine  $T_f$ . Exprimer  $T_f$  en termes des températures initiales  $T_{1i}$  et  $T_{2i}$ ,

$$T_f = \dots\dots\dots$$

On considère ci-dessous que  $T_f$  est connu.

4. **(0.5 point)** L'exécution des cycles jusqu'à ce que les blocs atteignent de façon asymptotique la température  $T_f$  fournit un travail  $W_{if}$  au monde extérieur. Trouver une expression de  $W_{if}$  en termes des températures  $T_{1i}$ ,  $T_{2i}$  et  $T_f$ .

$$W_{if} = \dots\dots\dots$$

5. **(0.5 point)** Si on avait mis en contact thermique les deux blocs en les collant l'un contre l'autre, ils auraient atteint une température d'équilibre  $T_f^{\text{collé}}$  différente de  $T_f$ . Indiquer si dans ce cas l'entropie des blocs a) augmente, b) diminue, c) ne change pas en marquant d'une croix le choix correspondant et justifier.

L'entropie ☐ a) augmente ☐ b) diminue ☐ c) ne change pas

Justification : .....

6. **(1.0 point)** Calculer le travail  $\delta W$  du gaz quand le cycle est exécuté une fois, avec des isothermes aux températures  $T_1$  et  $T_2$  vu l'approximation selon laquelle le cycle est infinitésimal, le changement d'entropie étant  $dS$ , donné. Trouver une expression en terme de  $dS$ ,  $T_1$  et  $T_2$ .

$$\delta W = \dots\dots\dots$$

**SOLUTIONS** du problème "Transfert thermique à travail maximum"

1. **(0.5 point)** Pendant une exécution du processus  $1 \rightarrow 2$ , le bloc 1 et le soufflet forment un système isolé, donc l'énergie gagnée par le soufflet, qui vaut  $T_1 dS$  doit provenir du bloc, donc le bloc a son énergie qui diminue d'autant. Vu l'équation d'état pour le bloc 1, on a,

$$3NRdT_1 = -T_1 dS$$

2. **(0.5 point)** Quelle hypothèse de la donnée permet d'affirmer que, pour chaque exécution du cycle, la diminution d'entropie du bloc 1 est égale à l'augmentation d'entropie du bloc 2 ?

La donnée stipule que chaque processus est réversible

3. **(1.0 point)** La condition qui détermine  $T_f$  est

$$3NR \int_{T_{1i}}^{T_f} \frac{dT_1}{T_1} = 3NR \ln \left( \frac{T_f}{T_{1i}} \right) = -3NR \int_{T_{2i}}^{T_f} \frac{dT_2}{T_2} = -3NR \ln \left( \frac{T_f}{T_{2i}} \right)$$

Ceci implique,

$$T_f = \sqrt{T_{1i} T_{2i}}$$

4. **(0.5 point)** L'expression de  $W_{if}$  s'obtient facilement quand on considère que le système formé des deux blocs voit son énergie interne changer de  $U_i = 3NR(T_{1i} + T_{2i})$  à  $U_f = 3NR(2T_f)$ . On en tire,

$$W_{if} = 3NR \left( 2\sqrt{T_{1i} T_{2i}} - T_{1i} - T_{2i} \right)$$

5. **(0.5 point)** Si on avait mis en contact thermique les deux blocs en les collant l'un contre l'autre, ils auraient atteint une température d'équilibre  $T_f^{\text{collé}}$  différente de  $T_f$ . Indiquer si dans ce cas l'entropie des blocs a) augmente, b) diminue, c) ne change pas en marquant d'une croix le choix correspondant et justifier.

L'entropie a) augmente

Justification : c'est un processus irréversible car il y a un transfert thermique entre des régions du système qui ont des températures différentes.

6. **(1.0 point)** Le travail  $\delta W$  du gaz quand le cycle est exécuté une fois, avec des isothermes aux températures  $T_1$  et  $T_2$  et un changement d'entropie  $dS$  peut être obtenu facilement en considérant que sur un cycle, l'énergie ne change pas, donc le transfert thermique  $\delta Q$  est égal à moins le transfert mécanique  $\delta W$ . Le transfert thermique au bloc 1 vaut  $T_1 dS$  et au bloc 2,  $-T_2 dS$ , donc

$$\delta W = -(T_1 - T_2) dS < 0$$

Le transfert mécanique est négatif, ce qui signifie qu'on peut tirer de l'énergie mécanique de ce dispositif.

Nom :

Prénom :

N° Sciper :

### B. Abricotiers glacés (3/10 points)

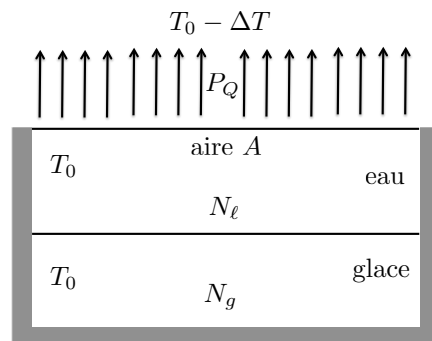
On modélise une fleur d'abricotier couverte de glace par un cube de glace. La fleur (de masse et de chaleur spécifique négligeables) est dans la glace et on présume qu'en tout temps elle a la température de cette glace. Comme on a pu voir dans les journaux, pour protéger ses fleurs du gel, l'agriculteur asperge son arbre gelé avec de l'eau. On va donc supposer qu'il y a une couche d'eau sur la glace (voir schéma ci-dessous). En tout temps, l'eau et la glace sont à l'équilibre (coexistence de phases) à la température  $T_0$  de fusion de la glace. Ici, on va supposer que l'air, de pression  $p_0$  constante, a une température  $T_0 - \Delta T$  constante.



L'échange thermique entre la surface de l'eau, de température  $T_0$ , et de l'air, de température  $T_0 - \Delta T$  ( $\Delta T > 0$ ), est caractérisé par la puissance thermique  $P_Q$  et la relation phénoménologique,

$$\frac{P_Q}{A} = -K\Delta T \quad K > 0$$

où  $K$  peut être considéré indépendant de la température et  $A$  vaut l'aire de la surface de l'eau en contact avec l'air. C'est une propriété de la surface de l'eau et de l'échange thermique avec l'air environnant. Le cube de glace et l'eau sont supposés avoir la même température  $T_0$ . On néglige toute possibilité d'évaporation de l'eau. On veut savoir combien de temps ce système glace et eau peut rester à la température  $T_0$  de fusion de la glace avant que toute l'eau soit transformée en glace, moment à partir duquel la glace commence à se refroidir et tendre vers la température  $T_0 - \Delta T$ . C'est ce refroidissement-là que l'agriculteur veut éviter. En d'autres termes, on s'intéresse à la quantité d'eau en fonction du temps,  $N_\ell(t)$  et le temps  $\Delta t$  qu'il faut attendre pour que  $N(\Delta t) = 0$ .



*Questions et réponses au verso !*

1. **(0.5 point)** Faire une esquisse du diagramme de phase ici ou sur les feuilles annexes, avec la ligne de coexistence de phase eau-glace, en indiquant sur votre graphique la position du point dont l'abscisse est  $T_0$  et l'ordonnée  $p_0$ . Etant donné la formule de Clausius-Clapeyron  $dp/dT = \ell_{gl}/T(v_\ell - v_g)$ , où  $v_\ell$  et  $v_g$  sont les volumes molaires de l'eau et de la glace respectivement, pourquoi la pente est-elle négative pour l'eau ?

La pente est négative parce que  
.....

2. **(1.0 point)** Expliquer sur les feuilles en annexe pourquoi  $P_Q = \ell_{gl}\dot{N}_\ell$ , où  $\ell_{gl}$  est une constante qui caractérise une propriété de la transition de phase glace-eau. On appelle cette constante,

$\ell_{gl}$  : .....

Dans la suite du problème, on admet la relation  $P_Q = \ell_{gl}\dot{N}_\ell$ .

3. **(1.0 point)** Obtenir une expression pour  $\Delta t$  en termes des paramètres  $N_0 = N_\ell(0)$ ,  $\ell_{gl}$ ,  $K$ ,  $\Delta T$  et  $A$ .

$\Delta t =$  \_\_\_\_\_

4. **(0.5 point)** Examinons pour conclure ce qui se passe si la fleur n'est pas couverte du tout, ni de glace, ni d'eau. On admet que la surface de la fleur en contact avec l'air vaut  $A$ , que son énergie interne  $U_f = 3RN_fT_f$  où  $T_f$  désigne sa température. L'échange thermique entre la fleur et l'air est maintenant donné par  $P_Q = -KA(T_f - T_a)$  où  $T_a$  est la température de l'air,  $T_a = T_0 - \Delta T$ . On cherche à trouver la fonction  $T_f(t)$  étant donné la condition initiale  $T_f(0) = T_0$ . Montrer que  $T_f(t) = T_0 - \Delta T(1 - \exp(-t/\tau))$ . Exprimer  $\tau$  en termes de  $K$ ,  $A$ ,  $N_f$  et la constante  $R$ .

$\tau =$  \_\_\_\_\_

## SOLUTIONS

1. **(0.5 point)** Faire une esquisse du diagramme de phase ici ou sur les feuilles annexes, avec la ligne de coexistence de phase eau-glace, en indiquant la position du point  $(p_0, T_0)$  sur votre graphique. Il faudra voir si les étudiants sont nombreux à mettre la pente négative. Je n'en ai pas parlé dans l'auditoire, mais c'est dans le livre et sur les vidéos quasi-MOOC.

Cette question a essentiellement pour but de porter l'attention sur le phénomène de transition de phase. L'étudiant devrait réaliser que si on est sur cette courbe, et que  $p_0$  est constant, alors la température reste fixée à  $T_0$ .

2. **(1.0 point)** Pour que l'eau se transforme en glace, il faut que de la chaleur soit dégagée. Par mole, cette chaleur dégagée (sortante) vaut  $\ell_{gl}$ . Quand l'eau se transforme en glace,  $N_\ell$  diminue, donc  $\dot{N}_\ell < 0$ . Quand la chaleur sort,  $P_Q < 0$ . Donc, avec les signes corrects, il faut écrire  $P_Q = \ell_{gl} \dot{N}_\ell$ . On peut aussi partir de  $S_{tot} = N_l s_l + N_s s_s$ , où  $s_s$  et  $s_l$  sont des grandeurs molaires indépendantes du temps. En dérivant par rapport au temps, et appliquant  $\dot{N}_l = -\dot{N}_s$ , on peut conclure.

$\ell_{gl}$  : chaleur latente molaire de fusion de la glace (ou de la transition glace  $\rightarrow$  eau)

3. **(1.0 point)** On tire une expression pour  $\Delta t$  égalisant les deux expressions pour  $P_Q$ . La chute de température est linéaire, partant de  $N_0$ . La pente vaut, par un argument géométrique,  $-N_0/\Delta t$  et comme l'égalité deux expressions de  $P_Q$  donne,

$$\frac{dN_\ell}{dt} = \frac{-K \Delta T A}{\ell_{gl}}$$

on trouve le temps  $\Delta t$  pour que toute l'eau soit transformée en glace,

$$\Delta t = \frac{N_0 \ell_{gl}}{K \Delta T A}$$

4. **(0.5 point)** On a d'une part  $\dot{U}_f = 3RN_f \dot{T}_f$  et d'autre part  $\dot{U}_f = P_Q$ . On en tire l'équation différentielle pour  $T_f$ ,

$$3N_f R \dot{T}_f = -KA(T_f - T_a)$$

On peut récrire comme,

$$\frac{d(T_f - T_a)}{dt} = -\frac{KA}{3N_f R}(T_f - T_a)$$

Ce qui s'intègre immédiatement,

$$T_f - T_a = T_f - T_0 + \Delta T = \Delta T \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \Rightarrow T_f = T_0 - \Delta T \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)\right)$$

où,

$$\tau = \frac{3N_f R}{KA}$$

et le coefficient devant l'exponentiel est déterminé par les conditions initiales.

5. Hors examen : application numérique

Supposons que le bloc de glace qui entoure la fleur a une masse de 1 gramme,  $A$  vaut  $1 \text{ cm}^2$ ,  $\ell_{gl} = 333 \cdot 10^3 \text{ J/kg}$ ,  $\Delta T = 5\text{K}$ , la constante  $K$  vaut  $20 \text{ W/(m}^2 \text{ K)}$ , alors  $\Delta t \approx 10$  heures.

La fleur atteint la température  $T_0 - \Delta T/2$  après un temps  $t = \tau \ln(2)$ . Or  $\tau$  si la fleur a la même masse de 1 gramme, vaut 100 secondes. La méthode est donc très efficace, car elle donne une chance de passer le moment le plus froid de la nuit sans que la fleur n'atteigne une température bien en-dessous de 0 degré.

Nom : 

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

N° Sciper : 

--	--	--	--	--	--

Prénom : 

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

### C. Relation de Thomson (3/10 points)

On veut explorer quelle est la conséquence de la relation de réciprocité de Onsager qu'on va donner ici explicitement pour le cas particulier qu'on veut analyser. On considère le transport de chaleur et le courant électrique dans un métal en forme de fil rectiligne. Dans toute section du fil, les champs  $(j_e, j_Q, \nabla T, \nabla \bar{\mu})$  sont uniformes.

On peut considérer ici que les champs sont tous des scalaires, vu le caractère unidimensionnel du problème, c'est-à-dire que les grandeurs déterminantes pour le transport sont,

- la densité de courant d'électron,  $j_e$ ,
- le courant électrique associé  $j_q = q j_e$ ,
- la densité de courant d'entropie  $j_s$ ,
- la densité de courant de chaleur  $j_Q = T j_s$ ,
- le gradient de la température  $\nabla T$ ,
- le gradient du potentiel électrochimique des électrons  $\bar{\mu} = \mu + q\varphi$ , où  $\varphi$  est le potentiel électrostatique et  $q$  la charge par mole d'électrons.

On admet les relations de Onsager suivantes, qui régissent les lois de transport dans ce métal,

$$\begin{pmatrix} j_s \\ j_e \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} L_{11} & L_{12} \\ L_{21} & L_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\nabla T \\ -\nabla \bar{\mu} \end{pmatrix}$$

La relation de Onsager s'écrit alors :  $L_{12} = L_{21}$ .

*Questions et réponses au verso !*



1. **(0.5 point)** La conductivité électrique  $\sigma$  est définie pour une mesure où  $\nabla T = 0$  et  $\nabla \mu = 0$  et la loi phénoménologique  $j_q = -\sigma \nabla \varphi$ . Exprimer  $\sigma$  en termes des coefficients d'Onsager  $L_{11}, L_{12}, L_{21}, L_{22}$ .

$$\sigma = \dots\dots\dots$$

2. **(0.5 point)** L'effet Seebeck est observé sous les conditions expérimentales  $\nabla \mu = 0$  et  $j_e = 0$ . La loi phénoménologique s'écrit  $\nabla \varphi = -\varepsilon \nabla T$ . Montrer que  $\varepsilon$  est lié aux coefficients d'Onsager  $L_{11}, L_{12}, L_{21}, L_{22}$  par  $\varepsilon = L_{21}/(qL_{22})$ .

3. **(0.5 point)** La loi phénoménologique de Fourier s'écrit ici  $j_Q = -\kappa \nabla T$ . Elle est confirmée par des mesures faites à courant électrique nul et sous condition que la température ne change pas le long du fil. Exprimer  $\kappa$  en termes des coefficients d'Onsager  $L_{11}, L_{12}, L_{21}, L_{22}$  et de la température  $T$ .

$$\kappa = \dots\dots\dots$$

4. **(1.0 point)** Le coefficient Peltier  $\Pi$  est défini par la relation phénoménologique  $j_Q = \Pi j_q$  qui est confirmée par des mesures faites sous la condition expérimentale  $\nabla T = 0$ . Appliquer les relations d'Onsager de la donnée et montrer toutes les opérations algébriques nécessaires pour obtenir la relation,

$$\Pi = \frac{T}{q} \frac{L_{12}}{L_{22}}$$

5. **(0.5 point)** Quelle est la relation entre le coefficient Peltier et le coefficient Seebeck  $\varepsilon$ .

$$\Pi = \dots\dots\dots$$

1. **(0.5 point)** La conductivité électrique  $\sigma$  est définie pour une mesure où  $\nabla T = 0$  et  $\nabla \mu = 0$  et la loi phénoménologique  $j_q = -\sigma \nabla \varphi$ . Exprimer  $\sigma$  en termes des coefficients d'Onsager  $L_{11}, L_{12}, L_{21}, L_{22}$ .

$$\sigma = q^2 L_{22}$$

2. **(0.5 point)** L'effet Seebeck est observé sous les conditions expérimentales  $\nabla \mu = 0$  et  $j_e = 0$ . La loi phénoménologique s'écrit  $\nabla \varphi = -\varepsilon \nabla T$ . Montrer que  $\varepsilon$  est lié aux coefficients d'Onsager  $L_{11}, L_{12}, L_{21}, L_{22}$  par,

$$\varepsilon = \frac{1}{q} \frac{L_{21}}{L_{22}}$$

L'équation de Onsager pour  $j_e$  avec  $j_e = 0$  implique ce résultat, vu que  $\nabla \mu = 0$ . Voir livre équation (11.87).

3. **(0.5 point)** La loi phénoménologique de Fourier s'écrit ici  $j_Q = -\kappa \nabla T$ . Elle est confirmée par des mesures faites à courant électrique nul et sous condition que la température ne change pas le long du fil. Exprimer  $\kappa$  en termes des coefficients d'Onsager  $L_{11}, L_{12}, L_{21}, L_{22}$ .

Il faut faire attention qu'on n'a pas besoin de dire  $\nabla \bar{\mu} = 0$  ! C'est l'équation en  $j_e$  qui donne une relation entre  $\nabla \bar{\mu}$  et  $\nabla T$ . Dans l'équation pour  $j_s$ , on a alors deux termes qui sont proportionnels à  $\nabla T$ . Compte tenu de la relation de réciprocity de Onsager, on obtient, voir le livre, équation (11.31).

$$\kappa = T \left( L_{11} - \frac{L_{12}^2}{L_{22}} \right)$$

4. **(1.0 point)** Le coefficient Peltier  $\Pi$  est défini par la relation phénoménologique  $j_Q = \Pi j_q$  qui est confirmée par des mesures faites sous la condition expérimentale  $\nabla T = 0$ . Appliquer les relations d'Onsager de la donnée et montrer toutes les opérations algébriques nécessaires pour obtenir la relation,

$$\Pi = \frac{T}{q} \frac{L_{12}}{L_{22}}$$

On n'a pas besoin d'ajouter des conditions expérimentales autres que  $\nabla T = 0$ . Des relations de Onsager, on a  $j_s = -L_{12}(\nabla \bar{\mu})$  et  $j_e = -L_{22}(\nabla \bar{\mu})$ . Le rapport de ces deux équations donne  $j_s = (L_{12}/L_{22})j_e$ . Or  $j_s = j_Q/T$  et  $j_e = j_q/q$ . En substituant dans le rapport des courants, on trouve la formule indiquée dans la donnée.

5. **(0.5 point)** Quelle est la relation entre le coefficient Peltier et le coefficient Seebeck  $\varepsilon$ .

Il suffit d'appliquer la relation  $L_{12} = L_{21}$  aux résultats du point 2 et 4 pour conclure. Il n'y a pas besoin d'avoir trouvé les formules des points 1 et 3 pour conclure, conformément à la promesse que les problèmes d'examen ne sont pas du type "à tiroir".

$$\Pi = T\varepsilon$$

Cette formule est conforme à la définition du coefficient Peltier d'une jonction, équation (11.109). Ici, il n'y a pas de jonction, la relation  $j_Q = \Pi j_q$  est vraie dans le volume de chaque substance, pas seulement à l'interface entre deux substances.