

TD Physique n°2 : Second principe de la thermodynamique

Exercice 1 : Refroidissement d'un solide

Système : morceau de fer

Premier principe (système macroscopiquement au repos) : $\Delta U = W + Q = W_p + Q = Q$; $W_p = 0$ car le système est indéformable et indilatable

$$\Rightarrow \Delta U = Q \quad \text{avec } \Delta U = m_{fer} \times c_{fer} \times (T_F - T_I)$$

$$\Rightarrow Q = m_{fer} \times c_{fer} \times (T_F - T_I)$$

Second principe : $\Delta S = S_e + S_c$ avec $\Delta S = m_{fer} \times c_{fer} \times \ln\left(\frac{T_F}{T_I}\right)$ et $S_e = \frac{Q}{T_{lac}} = \frac{m_{fer} \times c_{fer} \times (T_F - T_I)}{T_{lac}}$
avec $T_F = T_{lac} = 278 \text{ K}$ et $T_I = 880 \text{ K}$

$$\Rightarrow S_c = \Delta S - S_e = m_{fer} \times c_{fer} \times \ln\left(\frac{T_{lac}}{T_I}\right) - \frac{m_{fer} \times c_{fer} \times (T_{lac} - T_I)}{T_{lac}}$$

AN : $S_c = 9,1 \times 10^2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} > 0$: transformation irréversible

Exercice 2 : Variation d'entropie d'un système solide

1. **Système :** les deux blocs de fer

Premier principe (système macroscopiquement au repos) : $\Delta U = W + Q = W_p + Q = Q$; $W_p = 0$ car le système est indéformable et indilatable et $Q = 0$ car l'ensemble des deux blocs est parfaitement calorifugé

$$\Rightarrow \Delta U = 0$$

Or, U est une fonction d'état extensive : $\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = m \times c \times (t_F - t_1) + m \times c \times (t_F - t_2) = m \times c \times (2t_F - t_1 - t_2)$

$$\Delta U = 0 \Rightarrow 2t_F - t_1 - t_2 = 0 \Rightarrow t_F = \frac{1}{2} \times (t_1 + t_2) \quad \text{AN : } t_F = 50^\circ \text{C}$$

2. L'entropie étant une fonction d'état extensive :

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = m \times c \times \ln\left(\frac{T_F}{T_1}\right) + m \times c \times \ln\left(\frac{T_F}{T_2}\right) = m \times c \times \left(\ln\left(\frac{T_F}{T_1}\right) + \ln\left(\frac{T_F}{T_2}\right)\right) \text{ avec } T_1 = 273 \text{ K} ; T_2 = 373 \text{ K} ; T_F = 323 \text{ K}$$

$$\text{AN : } \Delta S = 21,8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

Second principe : $\Delta S = S_e + S_c$

Le système étant parfaitement calorifugé : $Q = 0 \Rightarrow S_e = 0 \Rightarrow S_c = \Delta S = 21,8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} > 0$: transformation irréversible

Exercice 3 : Détente des bulles de champagne lors de l'ouverture de la bouteille

1. **Second principe** : $\Delta S = S_e + S_c$

Le transformation étant adiabatique : $Q = 0 \Rightarrow S_e = 0$ et réversible $S_c = 0 \Rightarrow \Delta S = 0$

$$\begin{aligned} 2. \quad \Delta S = 0 &\Rightarrow nC_{p,m} \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) - nR \ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right) = 0 \Rightarrow C_{p,m} \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) = R \ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right) \Rightarrow \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right)^{C_{p,m}} = \ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right)^R \Rightarrow \left(\frac{T_f}{T_i}\right)^{C_{p,m}} = \left(\frac{P_f}{P_i}\right)^R \\ &\Rightarrow T_f = T_i \times \left(\frac{P_f}{P_i}\right)^{\frac{R}{C_{p,m}}} \quad \text{AN : } T_f = 196 \text{ K} \end{aligned}$$

3. **a. domaine 1** : solide **domaine 2** : gaz **domaine 3** : liquide

b. Etat initial : $P_i = 6,0 \text{ bar}$; $T_i = 293 \text{ K}$: $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ et $\text{CO}_{2(l)}$

Etat final : $P_f = 1,0 \text{ bar}$; $T_i = 196 \text{ K}$: $\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ et $\text{CO}_{2(s)}$

Le panache est donc formé de cristaux de d'eau et de cristaux de dioxyde de carbone

c. L'hypothèse d'adiabaticité peut être correct, la transformation étant rapide, par contre la transformation n'est pas réversible.

Exercice 4 : Mesure de l'enthalpie de fusion de l'eau**1. Système : le calorimètre et son contenu**

La transformation étant monobare avec $P_I = P_F = P_{ext} = 1,0 \text{ bar}$ et adiabatique, on a : $\Delta H = Q_P = 0$.

Sous-système 1 : eau liquide + calorimètre, initialement à $\theta_1 = 20,0 \text{ }^\circ\text{C}$

Sous-système 2 : eau solide (= glaçons), initialement à $\theta_2 = -5,0 \text{ }^\circ\text{C}$

H étant une fonction d'état extensive on a : $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$ avec :

$$\Delta H_1 = (m_1 + \mu) \times c_{eau} \times (\theta_f - \theta_1) \quad \text{et} \quad \Delta H_2 = m_2 \times c_{glace} \times (0 - \theta_2) + m_2 \times \ell_{fus} + m_2 \times c_{eau} \times (\theta_f - 0)$$

$$\text{Bilan : } \Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0 \Rightarrow (m_1 + \mu) \times c_{eau} \times (\theta_f - \theta_1) - m_2 \times c_{glace} \times \theta_2 + m_2 \times \ell_{fus} + m_2 \times c_{eau} \times \theta_f = 0$$

$$\Rightarrow \ell_{fus} = \frac{m_2 \times c_{glace} \times \theta_2 - m_2 \times c_{eau} \times \theta_f - (m_1 + \mu) \times c_{eau} \times (\theta_f - \theta_1)}{m_2} = c_{glace} \times \theta_2 - c_{eau} \times \theta_f - \frac{m_1 + \mu}{m_2} \times c_{eau} \times (\theta_f - \theta_1)$$

$$\text{AN : } \ell_{fus} = 331 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

2. S étant une fonction d'état extensive on a : $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$ avec :

$$\Delta S_1 = (m_1 + \mu) \times c_{eau} \times \ln\left(\frac{T_F}{T_1}\right) \quad \text{et} \quad \Delta S_2 = m_2 \times c_{glace} \times \ln\left(\frac{T_{fus}}{T_2}\right) + \frac{m_2 \times \ell_{fus}}{T_{fus}} + m_2 \times c_{eau} \times \ln\left(\frac{T_F}{T_{fus}}\right)$$

$$\text{AN : } \Delta S = 0,41 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\text{Second principe : } \Delta S = S_e + S_c$$

Le système étant parfaitement calorifugé : $Q = 0 \Rightarrow S_e = 0 \Rightarrow S_c = \Delta S = 0,41 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} > 0$: transformation irréversible

Exercice 5 : Chauffage par effet Joule**1. Système : le calorimètre et son contenu**

La transformation étant monobare avec $P_I = P_F = P_{ext} = 1,0 \text{ bar}$ et adiabatique, on a : $\Delta H = Q_P + W_{elec} = W_{elec}$, où W_{elec} est le travail électrique fourni le générateur et dissipée par effet Joule : $W_{elec} = RI^2\Delta t$.

L'eau liquide étant une phase condensée incompressible et indilatable : $\Delta H = mc_{eau}(T_F - T_I)$

$$\Rightarrow mc_{eau}(T_F - T_I) = RI^2\Delta t \Rightarrow T_F = T_I + \frac{RI^2\Delta t}{mc_{eau}}$$

$$\text{AN : } T_F = 350 \text{ K} = 77,4 \text{ }^\circ\text{C}$$

2. Second principe : $\Delta S = S_e + S_c$

Le système étant parfaitement calorifugé : $Q = 0 \Rightarrow S_e = 0 \Rightarrow S_c = \Delta S$

$$\Delta S = m \times c_{eau} \times \ln\left(\frac{T_F}{T_1}\right) \quad \text{AN : } S_c = \Delta S = 7,4 \times 10^2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} > 0 : \text{transformation irréversible}$$

Exercice 6 : Transformation brutale**1. Système : gaz dans le cylindre**

$$\text{Etat initial : } T_0 = 273 \text{ K}$$

$$P_0 = \frac{m_0 \times g}{s}$$

$$V_0 = h s$$

$$n = \frac{P_0 V_0}{RT_0}$$

$$\text{AN : } P_0 = \frac{0,1 \times 9,8}{10 \times 10^{-4}} = 9,8 \times 10^2 \text{ Pa}$$

$$\text{AN : } V_0 = 10 \times 10^{-2} \times 10 \times 10^{-4} = 1,0 \times 10^{-4} \text{ m}^3$$

$$\text{AN : } n = \frac{9,8 \times 10^2 \times 1,0 \times 10^{-4}}{8,31 \times 273} = 4,3 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

Etat final : l'état final est un état d'équilibre mécanique : $P_1 = P_{ext} = \frac{(m_0 + m_1) \times g}{s}$; AN : $P_1 = \frac{1,1 \times 9,8}{10 \times 10^{-4}} = 1,08 \times 10^4 \text{ Pa}$

$$T_1 = ?$$

$$V_1 = ?$$

$$n = \frac{P_1 V_1}{RT_1} \quad n = 4,3 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

Premier principe (système macroscopiquement au repos) :

$\Delta U = W + Q = W_p + Q = W_p$, la transformation étant adiabatique ($Q = 0$)

$$\text{avec } W_p = \int_{EI}^{EF} -P_{ext} dV = \int_{EI}^{EF} -P_1 dV = -P_1 \int_{V_0}^{V_1} dV = -P_1 \times (V_1 - V_0)$$

$$\text{et } \Delta U = C_V \times (T_1 - T_0) = n \frac{R}{\gamma - 1} \times (T_1 - T_0)$$

$$\Rightarrow n \frac{R}{\gamma - 1} \times (T_1 - T_0) = -P_1 \times (V_1 - V_0) \Rightarrow n \frac{R}{\gamma - 1} \times (T_1 - T_0) = -P_1 \times \left(\frac{nRT_1}{P_1} - V_0 \right) = -nRT_1 + P_1 V_0$$

$$\Rightarrow T_1 \times \left(n \frac{R}{\gamma - 1} + nR \right) = n \frac{R}{\gamma - 1} T_0 + P_1 V_0 \Rightarrow nRT_1 \times \frac{\gamma}{\gamma - 1} = n \frac{R}{\gamma - 1} T_0 + P_1 V_0$$

$$\Rightarrow T_1 = \frac{n \frac{R}{\gamma - 1} T_0 + P_1 V_0}{nR \times \frac{\gamma}{\gamma - 1}}$$

$$\text{AN : } T_1 = \frac{4,3 \times 10^{-5} \times \frac{8,31}{1,4 - 1} \times 273 + 1,08}{4,3 \times 10^{-5} \times 8,31 \times \frac{1,4}{1,4 - 1}} = 1,06 \times 10^3 \text{ K}$$

$$n = \frac{P_1 V_1}{RT_1} = \frac{P_1 h_1 s}{RT_1} \Rightarrow h_1 = \frac{nRT_1}{P_1 s}$$

$$\text{AN : } h_1 = \frac{4,3 \times 10^{-5} \times 8,31 \times 1,06 \times 10^3}{1,08 \times 10^4 \times 10 \times 10^{-4}} = 3,5 \times 10^{-2} \text{ m}$$

2. Second principe : $\Delta S = S_e + S_c$

La transformation étant adiabatique : $Q = 0 \Rightarrow S_e = 0$

$$\Delta S = nC_{v,m} \ln \left(\frac{T_1}{T_0} \right) + nR \ln \left(\frac{V_1}{V_0} \right) = n \frac{R}{\gamma - 1} \ln \left(\frac{T_1}{T_0} \right) + nR \ln \left(\frac{h_1}{h_0} \right)$$

$$\text{AN : } \Delta S = 4,3 \times 10^{-5} \times \frac{8,31}{1,4 - 1} \times \ln \left(\frac{1,06 \times 10^3}{273} \right) + 4,3 \times 10^{-5} \times 8,31 \times \ln \left(\frac{35}{10} \right) = 8,4 \times 10^{-4} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = S_c > 0$$

transformation irréversible

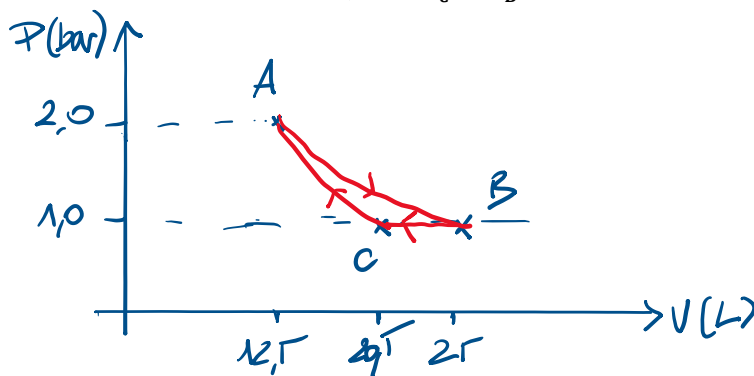
Exercice 7 : Sens d'un cycle monotherme

$$1. P_A V_A = nRT_A \Rightarrow V_A = \frac{nRT_A}{P_A} \quad \text{AN : } V_A = \frac{1,0 \times 8,31 \times 300}{2,0 \times 10^5} = 1,25 \times 10^{-2} \text{ m}^3 = 12,5 \text{ L}$$

$$P_B V_B = nRT_B = nRT_T \text{ (transformation isotherme : } T_B = T_A = T_T = 300 \text{ K)} \Rightarrow V_B = \frac{nRT_A}{P_B}$$

$$\text{AN : } V_B = 2,50 \times 10^{-2} \text{ m}^3 = 25,0 \text{ L}$$

$B \rightarrow C$ est une transformation isobare, donc $P_C = P_B = 1,0 \text{ bar}$



Le cycle est parcouru dans le sens horaire : **cycle moteur**

2. Système : GP

$A \rightarrow B$: transformation isotherme $T_B = T_A = T_T$

Second principe : $\Delta S_{AB} = S_{e,AB} + S_{c,AB} \Rightarrow S_{c,AB} = \Delta S_{AB} - S_{e,AB}$

$$\text{Avec : } \Delta S_{AB} = n \frac{R}{\gamma - 1} \ln \left(\frac{T_B}{T_A} \right) + nR \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right) = nR \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right)$$

$$\text{Et } S_{e,AB} = \frac{Q_{AB}}{T_T} \quad \text{où } Q_{AB} = \Delta U_{AB} - W_{AB} = n \frac{R}{\gamma-1} \times (T_B - T_A) - W_{P,AB} = -W_{P,AB}$$

$$A \rightarrow B : \text{transformation isotherme} : W_{P,AB} = -nRT_T \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) \Rightarrow Q_{AB} = nRT_T \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$$

$$\Rightarrow S_{e,AB} = \frac{Q_{AB}}{T_T} = nR \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$$

$$\Rightarrow S_{c,AB} = \Delta S_{AB} - S_{e,AB} = 0 : \text{la transformation est réversible}$$

$$3. \quad P_C V_C = nRT_C \Rightarrow T_C = \frac{P_C V_C}{nR} \quad \text{AN : } T_C = \frac{1,0 \times 10^5 \times 20,5 \times 10^{-3}}{1,0 \times 8,31} = 247 \text{ K}$$

$$B \rightarrow C : \text{transformation isobare} \quad \Delta H_{BC} = Q_{BC} \Rightarrow Q_{BC} = n \frac{R\gamma}{\gamma-1} \times (T_C - T_B) \quad \text{AN : } Q_{BC} = -1,56 \text{ kJ}$$

$$\Rightarrow S_{e,BC} = \frac{Q_{BC}}{T_T} \quad \text{AN : } S_{e,BC} = -5,17 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Rightarrow S_{c,BC} = \Delta S_{BC} - S_{e,BC} = n \frac{R\gamma}{\gamma-1} \ln\left(\frac{T_C}{T_B}\right) - nR \ln\left(\frac{P_C}{P_B}\right) - S_{e,BC} = n \frac{R\gamma}{\gamma-1} \ln\left(\frac{T_C}{T_B}\right) - S_{e,BC} \quad (P_C = P_B)$$

AN : $S_{c,BC} = -0,53 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ ce qui est impossible (l'entropie créée est toujours positive) : l'étape $B \rightarrow C$ n'est pas réalisable

4. **Le cycle n'est pas réalisable dans le sens proposé**, puisqu'une des ces étapes ne l'est pas. Dans l'autre sens, les entropies créées sur les étapes $A \rightarrow B$ et $C \rightarrow A$ sont nulles, et l'entropie créée sur $B \rightarrow C$ serait égale à $+0,53 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$: **le cycle serait par contre réalisable dans l'autre sens**



Système : eau dans la bouteille de 50 cL : $m = 0,50 \text{ kg}$

Second principe : $\Delta S = S_e + S_c \quad S_c > 0 ?$

Transformation rapide donc supposée adiabatique : $S_e = 0 \Rightarrow \Delta S = S_c$

S est une fonction d'état extensive $\Rightarrow$ choix d'un chemin fictif pour passer de l'état initial à l'état final :

Eau_(l) à $-15^\circ\text{C} \rightarrow$ Eau_(l) à $0^\circ\text{C} \rightarrow$ Eau_(s) à 0°C ($\theta_i = -15^\circ\text{C}$ et $\theta_f = 0^\circ\text{C}$)

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$$

$$\text{avec } \Delta S_1 = mc_{\text{eau}} \ln\left(\frac{T_{\text{fus}}}{T_i}\right)$$

$$\text{et } \Delta S_2 = xm \frac{\ell_{\text{sol}}}{T_{\text{fus}}} = -xm \frac{\ell_{\text{fus}}}{T_{\text{fus}}} \quad \text{où } x \text{ est la fraction massique d'eau qui se solidifie}$$

Calcul de x :

Transformation monobare et équilibre mécanique à l'état initial et final : $\Delta H = Q$

Transformation supposée adiabatique : $Q = 0 \Rightarrow \Delta H = 0$

$$H \text{ est une fonction d'état extensive} : \Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = mc_{\text{eau}} \times (T_{\text{fus}} - T_i) - xm \ell_{\text{fus}} = 0$$

$$\Rightarrow x = \frac{mc_{\text{eau}} \times (T_{\text{fus}} - T_i)}{m \ell_{\text{fus}}} = \frac{c_{\text{eau}} \times (T_{\text{fus}} - T_i)}{\ell_{\text{fus}}} \quad \text{AN : } x = 0,19$$

$$\text{AN : } \Delta S = S_c = 3,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} : \text{transformation irréversible}$$