

## TD 22 (Chap. 21) – Deuxième principe de la thermodynamique

### I Questions de cours

### II Applications directes du cours

#### App1 Variation d'entropie du Gaz Parfait

Il faut se rappeler que la variation de l'énergie interne d'un gaz parfait pour une transformation infinitésimale peut s'écrire  $dU = C_V dT$ , et que la variation d'entropie peut s'écrire  $dS = \frac{dU}{T} + \frac{pdV}{T}$ , on obtient

$$S(T, V) = C_V \ln \frac{T}{T_0} + nR \ln \frac{V}{V_0} + S_0.$$

avec un état de référence (0) tel que  $(T_0, p_0, V_0, S_0)$ .

#### App2 Reformulation de l'entropie du Gaz Parfait

$$S(T, V) = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln T + nR \ln V + \text{cste} = nR \left( \frac{\ln(T/T_0)}{\gamma - 1} + \ln(V/V_0) \right) + S_0.$$

$$S(T, p) = (C_V + nR) \ln(T/T_0) - nR \ln(p/p_0) = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1} \ln(T/T_0) - nR \ln(p/p_0) = nR \left( \frac{\gamma}{\gamma - 1} \ln(T/T_0) - \ln(p/p_0) \right) + S_0.$$

$$S(p, V) = C_V \ln(p/p_0) + (C_V + nR) \ln(V/V_0) + S_0 = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln(p/p_0) + \frac{\gamma nR}{\gamma - 1} \ln(V/V_0) + S_0 = nR \left( \frac{1}{\gamma - 1} \ln(p/p_0) + \frac{\gamma}{\gamma - 1} \ln(V/V_0) \right) + S_0$$

$$\begin{aligned} S(T, V) &= C_V \ln \frac{T}{T_0} + nR \ln \frac{V}{V_0} + S_0 \\ &= C_V \ln \frac{T}{T_0} + nR \ln \frac{p_0 T}{p T_0} + S_0 \\ &= (C_V + nR) \ln \frac{T}{T_0} - nR \ln \frac{p}{p_0} + S_0 \\ &= C_p \ln \frac{T}{T_0} - nR \ln \frac{p}{p_0} + S_0 = \frac{\gamma}{\gamma - 1} nR \ln \frac{T}{T_0} - nR \ln \frac{p}{p_0} = nR \ln \frac{p^{-1} T^{\frac{\gamma}{\gamma - 1}}}{p_0^{-1} T_0^{\frac{\gamma}{\gamma - 1}}} = S(T, p) \\ &= C_V \ln \frac{pV}{p_0 V_0} + nR \ln \frac{V}{V_0} + S_0 \\ &= C_p \ln \frac{V}{V_0} + C_V \ln \frac{p}{p_0} + S_0 = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln \frac{pV^\gamma}{p_0 V_0^\gamma} = S(V, p). \end{aligned}$$

#### App3 Variation d'entropie d'une phase incompressible et indilatable

Il faut se rappeler que la variation de l'énergie interne d'un gaz parfait pour une transformation infinitésimale peut s'écrire  $dU = C_V dT$ , et que la variation d'entropie peut s'écrire  $dS = \frac{dU}{T} + \frac{pdV}{T}$ , or pour une phase incompressible/indilatable  $dV = 0$ , on obtient

$$S(T, V) = mc \ln(T/T_0) + S_0.$$

#### App4 Variation d'entropie d'un thermostat

1. Un bilan d'énergie interne permet d'écrire ici  $\Delta U = mc(T_2 - T_1) = Q$  donc  $T_2 = T_1 + \frac{Q}{mc}$ .
2. La variation d'entropie lors d'une transformation peut s'écrire  $\Delta S = \int \frac{dU}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{mcdT}{T} = mc \ln \frac{T_2}{T_1} = mc \ln \left( 1 + \frac{Q}{mcT_1} \right)$ .
3. Si  $m$  devient très grand alors  $T_2 = T_1 + \frac{Q}{mc} \rightarrow T_1$ , tandis que la variation d'entropie

$$\Delta S = mc \ln \left( 1 + \frac{Q}{mcT_1} \right) \underset{mcT_1 \gg Q}{\sim} \frac{Q}{T_1}.$$

Un système infiniment grand est un modèle de thermostat, on retrouve le résultat postulé sur l'entropie échangée entre un système et un thermostat.

**App5 Application de la loi de Laplace**

1.  $p_2 > p_1$ , la force pressante exercée par le compartiment de gauche est plus faible que celle exercée par le compartiment de droite, le piston se déplace vers la gauche. Le piston arrive au milieu, cependant comme il se déplace sans frottement il possède une vitesse non nulle vers la gauche. Le piston va donc dépasser sa position d'équilibre et comprimer le compartiment de gauche. Le déséquilibre de pression est "renversé", le piston repart vers la droite et ainsi de suite : on observe des oscillations.

2. On applique le PFD au piston  $m\ddot{x} = p_1S - p_2S$ . On suppose la transformation adiabatique et réversible, le gaz étant supposé parfait la loi de Laplace est vérifiée

$$p_0V_0^\gamma = p_1V_1^\gamma = p_2V_2^\gamma.$$

De plus  $V_0 = LS$ ,  $V_1 = (L+x)S$  et  $V_2 = (L-x)S$ , le PFD peut donc s'écrire

$$m\ddot{x} = p_0S \left[ \left(1 + \frac{x}{L}\right)^{-\gamma} - \left(1 - \frac{x}{L}\right)^{-\gamma} \right].$$

3. Si  $b \ll L$  alors  $x \ll L$ , on applique donc le développement limité suggéré dans l'énoncé,

$$m\ddot{x} \sim p_0S \left[ 1 - \gamma \frac{x}{L} - 1 + \gamma \frac{x}{L} \right] \Rightarrow \ddot{x} + \frac{2p_0\gamma S}{m} \frac{x}{L} = 0;$$

on retrouve l'équation d'un oscillateur harmonique de pulsation propre  $\omega_0 = \sqrt{\frac{2p_0\gamma S}{mL}}$ , le mouvement est décrit par la relation

$$x(t) = b \cos(\omega_0 t).$$

**App6 Variation d'entropie lors d'un changement de phase**

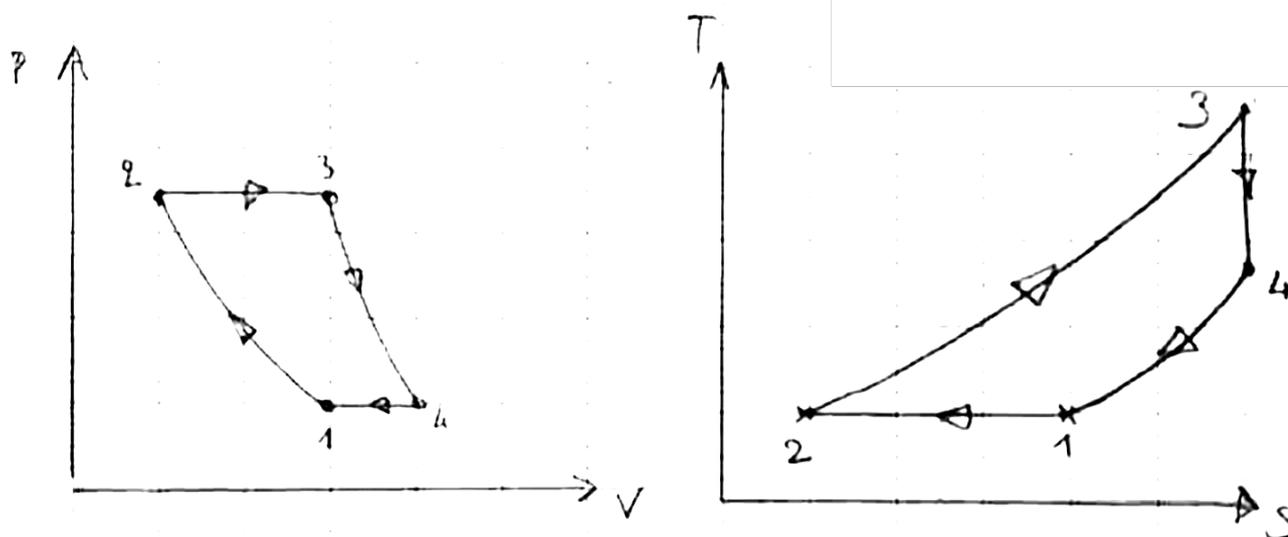
La variation d'entropie est due à trois phénomènes

- le réchauffement de la glace  $\Delta S_g = \int \frac{dU}{T} = \int \frac{dH}{T} = m_2c_g \ln \frac{T_{fus}}{T_2}$  pour une phase incompressible/indilatable,
- le refroidissement de l'eau  $\Delta S_l = \int \frac{dH}{T} = m_1c_l \ln \frac{T_{fus}}{T_1}$  pour une phase incompressible/indilatable,
- la fusion de la glace  $\Delta S_f = \int \frac{d\dot{H}}{T_{fus}} = \frac{xL_{fus}}{T_{fus}}$ .

Alors

$$\Delta S = m_2c_g \ln \frac{T_{fus}}{T_2} + m_1c_l \ln \frac{T_{fus}}{T_1} + \frac{xL_{fus}}{T_{fus}} \simeq 6.38 \text{ J K}^{-1}.$$

L'enceinte étant calorifugée,  $S_r = 0$  donc  $S_c = \Delta S > 0$ , cette transformation est irréversible. Cela est dû à la non uniformité de la température au sein du système.

**App7 Tracé d'un diagramme entropique**

– L'entropie d'un gaz parfait s'écrit

$$S = C_V \ln T + nR \ln V + \text{cste} ;$$

- Une isotherme est de la forme  $p \sim 1/V$ . alors une isochoire est de la forme  $T \sim e^{S/C_V}$ .  
 – Une adiabatique réversible est de la forme  $p \sim 1/V^\gamma$ . – L'entropie d'un gaz parfait peut se réécrire

$$S = C_p \ln T - nR \ln p + \text{cste} ;$$

alors une isobare est de la forme  $T \sim e^{S/C_p}$ .

### App8 Cycle moteur

- 1.
2. Variation d'entropie d'un gaz parfait  $\Delta S = C_V \ln \frac{T_B}{T_A} + nR \ln \frac{V_B}{V_A} = 0$  (transo. isentropique) donc

$$V_B = V_A \left( \frac{T_A}{T_B} \right)^{1/(\gamma-1)} \simeq 7.99 \times 10^{-5} \text{ m}^3 .$$

De même...  $p_B = p_A \left( \frac{V_A}{V_B} \right)^\gamma \simeq 10.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ .

Pour un gaz parfait subissant une transformation isotherme on peut écrire  $p_C V_C = p_B V_B$  donc  $p_C = p_B \frac{V_B}{V_C} \simeq 1.93 \times 10^5 \text{ Pa}$ .

3.

– Transformation isentropique AB :  $\Delta S = 0$  donc

$$S_c = -S_r = -\frac{Q}{T_B} - \frac{\Delta U}{T_B} - \frac{1}{T_B} \int_A^B p dV = C_V \frac{T_A - T_B}{T_B} - \frac{p_A V_A^\gamma}{T_B} \int_A^B \frac{dV}{V^\gamma} = C_V \frac{T_A - T_B}{T_B} + \frac{p_A V_A^\gamma}{T_B(\gamma-1)} \left( V_B^{1-\gamma} - V_A^{1-\gamma} \right) .$$

– Transformation isotherme BC :  $\Delta S = nR \ln \frac{V_C}{V_B}$  et  $S_r = \frac{Q}{T_B} = \frac{\Delta U}{T_B} - \frac{W}{T_B} = \frac{1}{T_B} \int_B^C p dV = \frac{nRT_B}{T_B} \int_B^C \frac{dV}{V} = nR \ln \frac{V_C}{V_B}$   
 donc  $S_c = \Delta S - S_r = 0$ ... Une transformation isotherme d'un gaz parfait est nécessairement réversible!

Remarque : Pour que la transformation soit isotherme, il faut définir la température en tout point du système à chaque instant cela nécessite une transformation quasi-statique et réversible...

– Transformation isochoire CA :  $\Delta S = C_V \ln \frac{T_A}{T_C}$  et  $S_r = \frac{Q}{T_A} = \frac{\Delta U}{T_A} = C_V \frac{T_A - T_C}{T_A}$  donc

$$S_c = \Delta S - S_r = C_V \ln \frac{T_A}{T_C} - C_V \frac{T_A - T_C}{T_A} .$$

### App9 Café à l'abandon dans une cuisine

1. Les 10 cL de café subissant une transformation monotherme et monobare. On modélise le café par de l'eau de masse volumique  $\rho = 1.0 \text{ kg L}^{-1}$  et capacité thermique massique  $c = 4.2 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , phase incompressible et indilatable.

2.  $\Delta S = mc_{eau} \ln \frac{T_2}{T_1} \simeq -66 \times 10^{-3} \text{ J K}^{-1}$ ,  $S_r = \frac{Q}{T_2} = \frac{\Delta U}{T_2} = \frac{mc(T_2 - T_1)}{T_2} \simeq -72 \times 10^{-3} \text{ J K}^{-1}$  et  $S_c = \Delta S - S_r \simeq 6.0 \times 10^{-3} \text{ J K}^{-1} > 0$  transformation irréversible.

Remarque : On ne peut revenir en arrière à tout instant pas une modification infinitésimale des contraintes, le thermostat extérieur est à la température  $T_2$ , pas d'équilibre thermique à chaque instant...

### App10 Préparation d'un thé tiède

1. Les 80 cL de thé + 20 cL d'eau, transformation adiabatique.

2. On modélise le thé par de l'eau, la température d'équilibre s'obtient par  $\Delta H = Q \Rightarrow m_1 c(T_F - T_1) + m_2 c(T_F - T_2) = 0$ , i.e.

$$T_F = \frac{m_1 T_1 + m_2 T_2}{m_1 + m_2} \simeq 350 \text{ K} .$$

3.  $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = m_1 c \ln \frac{T_F}{T_1} + m_2 c \ln \frac{T_F}{T_2} \simeq 15 \text{ J K}^{-1}$ ,  $S_r = 0$  (transformation adiabatique) donc  $S_c = \Delta S \simeq 15 \text{ J K}^{-1}$ .

### App11 Vaporisation

La variation d'entropie s'écrit

$$\Delta S = \Delta S_{liq} + \frac{m \Delta h_{vap}(T_v)}{T_v} + \Delta S_{vap} = mc_{p,liq} \ln \frac{T_v}{T_E} + \frac{m \Delta h_{vap}(T_v)}{T_v} + \left( (C_V + nR) \ln \frac{T_D}{T_v} - nR \ln \frac{p_D}{p_v} \right)$$

$$= mc_{p,liq} \ln \frac{T_v}{T_E} + \frac{m\Delta h_{vap}(T_v)}{T_v} + mc_p \ln \frac{T_D}{T_v}.$$

L'entropie reçue s'écrit

$$S_r = \frac{Q}{T_D} = \frac{\Delta H}{T_D} = \frac{mc_{p,liq}(T_v - T_E) + m\Delta h_{vap}(T_v) + mc_p(T_D - T_v)}{T_D}.$$

Ainsi l'entropie créée s'écrit

$$S_c = \Delta S - S_r = mc_{p,liq} \ln \frac{T_v}{T_E} + \frac{m\Delta h_{vap}(T_v)}{T_v} + mc_p \ln \frac{T_D}{T_v} - \frac{\Delta H}{T_D} = \frac{mc_{p,liq}(T_v - T_E) + m\Delta h_{vap}(T_v) + mc_p(T_D - T_v)}{T_D}.$$

### App12 Équilibre d'une enceinte à deux compartiments

1. Équilibre mécanique  $p_g = p_d$ , équilibre thermique  $T_g = T_d$ .

initialement la pression du compartiment deux est le double de celle du compartiment 1, pour un même volume et une même température donc  $n_d = 2n_g$ . Ainsi à l'équilibre

$$\frac{n_g}{V_g} = \frac{n_d}{V_d} \Rightarrow V_d = \frac{n_d}{n_g} V_g = 2V_g.$$

De plus  $V_g + V_d = 2V_0$  donc  $V_d = \frac{4V_0}{3}$  et  $V_g = \frac{2V_0}{3}$ .

Bilan d'énergie interne

$$\Delta U_{tot} = W + Q = 0 = \Delta U_g + \Delta U_d.$$

avec  $\Delta U_g = n_g c(T_F - T_0)$  et  $\Delta U_d = n_d c(T_F - T_0)$  donc...  $T_F = T_0$ .

Initialement l'équation d'état du gaz parfait pour le compartiment de gauche s'écrit  $p_0 V_0 = n_g R T_0$  donc  $n_g = \frac{p_0 V_0}{R T_0}$ .

A l'état final l'équation d'état du gaz parfait pour le compartiment de gauche s'écrit  $p_g V_g = n_g R T_0$  donc  $p_g = \frac{n_g R T_0}{V_g} = \frac{2p_0}{3}$ .

	$n$	$p$	$V$	$T$
Gauche, état initial	$\frac{p_0 V_0}{R T_0}$	$p_0$	$V_0$	$T_0$
Droite, état initial	$\frac{2p_0 V_0}{R T_0}$	$2p_0$	$V_0$	$T_0$
Gauche, état final	$\frac{p_0 V_0}{R T_0}$	$\frac{2p_0}{3}$	$\frac{2V_0}{3}$	$T_0$
Droite, état final	$\frac{p_0 V_0}{R T_0}$	$\frac{2p_0}{3}$	$\frac{4V_0}{3}$	$T_0$

$$2. S_{c,tot} = \Delta S_{tot} - S_{r,tot} = \Delta S_{tot} = \left( C_g \ln \frac{T_F}{T_0} + n_g R \ln \frac{V_g}{V_0} \right) + \left( C_d \ln \frac{T_F}{T_0} + n_d R \ln \frac{V_d}{V_0} \right) = n_g R \ln \frac{V_g}{V_0} + n_d R \ln \frac{V_d}{V_0} = \frac{p_0 V_0}{R T_0} R \ln \frac{2}{3} + \frac{2p_0 V_0}{R T_0} R \ln \frac{4}{3} = \frac{p_0 V_0}{T_0} \ln \frac{32}{27} > 0.$$

### App13 Préparation d'un thé glacé

1. Voir TD précédent...  $T_f \simeq 287$  K.

2.  $\Delta S_{tot} = \rho V_1 c_l \ln \frac{T_f}{T_1} + 4m_2 c_g \ln \frac{T_{fus}}{T_2} + \frac{4m_2 \Delta H_{fus}}{T_{fus}} + 4m_2 c_l \ln \frac{T_f}{T_{fus}}$ ,  $S_{r,tot} = 0$  donc  $S_c = \Delta S \simeq 7.1 \text{ J K}^{-1} > 0$ .

3. Voir TD précédent... équilibre liquide/solide avec fusion de  $x = 111.3$  g de glace.

$$\Delta S_{tot} = \rho V_1 c_l \ln \frac{T_f}{T_1} + 15m_2 c_g \ln \frac{T_{fus}}{T_2} + \frac{x \Delta H_{fus}}{T_{fus}}, S_{r,tot} = 0 \text{ donc } S_c = \Delta S \simeq 110 \text{ J K}^{-1} > 0.$$

### App14 Échauffement d'un solide

1.  $\Delta S = 3nR \ln \frac{T_f}{T_a} \simeq 2.20 \text{ J K}^{-1}$ ,  $S_r = \frac{Q}{T_s} = \frac{\Delta U}{T_s} = 3nR \frac{T_f - T_a}{T_s} \simeq 1.12 \text{ J K}^{-1}$  et  $S_c = \Delta S - S_r \simeq 1.08 \text{ J K}^{-1} > 0$ .

2.  $\Delta S = 3nR \ln \frac{T_s}{T_a}$ ,  $S_r = \frac{Q}{T_s} = \frac{\Delta U}{T_s} = 3nR \frac{T_s - T_a}{T_s}$  et  $S_c = \Delta S - S_r = 3nR(-\ln x + x - 1) > 0$ .

Or  $x - 1 > \ln x \forall x > 0$  (étude de fonction) donc  $\xi_c > 0 \forall T_a, T_s$ .

### App15 Congélation

1.  $\Delta S = mc_d \ln \frac{T_{fus}}{T_i} - \frac{ml_{fus}}{T_{fus}} + mc_c \ln \frac{T_f}{T_{fus}} \simeq -1.27 \times 10^3 \text{ J K}^{-1}$ .

2.  $S_r = \frac{Q}{T_{fluide}} = \frac{mc_d(T_{fus} - T_i) - \frac{ml_{fus}}{T_{fluide}} + \frac{mc_c(T_f - T_{fus})}{T_{fluide}}}{T_{fluide}} \simeq -1.44 \times 10^3 \text{ J K}^{-1}$ .

3.  $S_c = \Delta S - S_r \simeq 1.70 \times 10^2 \text{ J K}^{-1} > 0$ .

**App16** Évolutions adiabatiques

1. Équation d'état du gaz parfait, état initial  $pV = nRT$ , état final  $p_0V_0 = nRT_0$ .

Le quantité de matière est  $n = \frac{RT_0}{p_0V_0} \simeq 2.0 \times 10^{-2}$  mol.

La transformation adiabatique et réversible d'un gaz parfait vérifie  $p_iV_i^\gamma = p_0V_0^\gamma$  donc  $V_0 = V_i \left(\frac{p_i}{p_0}\right)^{1/\gamma} \simeq 0.61$  L.

Ou encore  $T_iV_i^{\gamma-1} = T_0V_0^{\gamma-1}$  donc  $T_0 = T_i \left(\frac{V_i}{V_0}\right)^{\gamma-1} \simeq 363$  K.

2. Transformation adiabatique  $S_r = 0$ , réversible  $S_c = 0$ .

3. La transformation est monobare.

4. Équation d'état à l'état final  $p_{ext}V_{00} = nRT_{00}$  et bilan d'énergie interne  $\Delta U = W \Rightarrow \frac{nR}{\gamma-1}(T_{00} - T_i) = - \int_i^{00} p_{ext}dV = p_{ext}(V_i - V_{00})$  donc...

$$T_{00} = \left(2 - \frac{1}{\gamma}\right) T_i \simeq 383 \text{ K} .$$

$$V_{00} = \frac{nRT_{00}}{p_{ext}} \simeq 0.64 \text{ L} .$$

5.  $\Delta S = \frac{nR}{\gamma-1} \ln \frac{T_{00}}{T_i} + nR \ln \frac{V_{00}}{V_i} \simeq 3.0 \times 10^{-2} \text{ J K}^{-1}$ .

**III Exercices****Ex1** Transformation isochore d'un gaz parfait

1. Équilibre thermique  $T_F = T_S$ , système indéformable  $V_F = V_I$  donc  $p_I = \frac{nRT_I}{V_I} = p_I \frac{T_I}{T_S}$ .

2. Bilan d'énergie  $\Delta U = C_V(T_F - T_I) = Q$ .

3. La variation d'entropie de l'ensemble gaz-source s'écrit comme la somme de la variation d'entropie de chaque sous système

$$\Delta S = \Delta S_{GP} + \Delta S_{th} = \left[ C_V \ln \frac{T_F}{T_I} + nR \ln \frac{V_F}{V_I} \right] + C_p \ln \frac{T_S}{T_S} = \frac{nR}{\gamma-1} \ln \frac{T_F}{T_I} .$$

Le système gaz-source est isolé donc l'entropie reçue par l'ensemble est nulle donc  $S_c = \Delta S = \frac{nR}{\gamma-1} \ln \frac{T_F}{T_I}$ .

Pour le gaz le bilan d'entropie s'écrit

$$\Delta S_{GP} = S_{c,GP} + S_{r,GP} = \frac{nR}{\gamma-1} \ln \frac{T_F}{T_I} \Rightarrow S_{c,GP} = \frac{nR}{\gamma-1} \ln \frac{T_F}{T_I} - \frac{Q}{T_F} = \frac{nR}{\gamma-1} \left( \ln \frac{T_F}{T_I} - \frac{T_F - T_I}{T_F} \right) .$$

Pour la source le bilan d'entropie s'écrit

$$\Delta S_{th} = S_{c,th} + S_{r,th} = 0 \Rightarrow S_{c,th} = -S_{r,th} = S_{r,GP} = \frac{nR}{\gamma-1} \frac{T_F - T_I}{T_F} .$$

**Ex2** Contact thermique entre deux systèmes

1.  $c_1 = \frac{3R}{M(Cu)} = 393 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$  et  $c_2 = \frac{3R}{M(Fe)} = 447 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

2. Évolution monobare avec équilibre mécanique initial et final d'un système isolé  $\Delta H = m_1c_1(T_f - T_1) + m_2c_2(T_f - T_2) = Q = 0$  alors

$$T_f = \frac{m_1c_1T_1 + m_2c_2T_2}{m_1c_1 + m_2c_2} = 361 \text{ K}$$

3. La variation d'entropie du système est la somme des variations d'entropie de chaque solide considéré phase incompressible et indilatable

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = m_1c_1 \ln \frac{T_f}{T_1} + m_2c_2 \ln \frac{T_f}{T_2} = S_r + S_c = S_c ;$$

et  $S_r = 0$  car le système est isolé alors  $S_c = 7.5 \text{ J K}^{-1}$  cette transformation est irréversible.

**Ex3 Entropie de mélange**

1. Le système total est initialement à l'équilibre thermique, de plus il est isolé de l'extérieur donc  $\Delta U_{tot} = 0$ , i.e.  $T_F = T_0$ . Chaque gaz vérifie la loi du gaz parfait donc

$$n_1 = \frac{p_1 V_0}{RT_0} = \frac{p_{1F} 2V_0}{RT_0}; \quad n_2 = \frac{p_2 V_0}{RT_0} = \frac{p_{2F} 2V_0}{RT_F}.$$

Le système final se comporte comme un gaz parfait, ainsi

$$p_F = \frac{n_{tot} RT_0}{2V_0} = (n_1 + n_2) \frac{RT_0}{2V_0} = \frac{RT_0}{2V_0} \left( \frac{p_1 V_0}{RT_0} + \frac{p_2 V_0}{RT_0} \right) = \frac{p_1 + p_2}{2}.$$

2. L'entropie étant additive, la variation de l'entropie du système s'écrit

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = m_1 C_V \ln \frac{T_F}{T_0} + n_1 R \ln \frac{2V_0}{V_0} + m_2 C_V \ln \frac{T_F}{T_0} + n_2 R \ln \frac{2V_0}{V_0} = (n_1 + n_2) R \ln(2) = S_c + S_r.$$

Or  $S_r = 0$  pour l'ensemble du système car ce dernier est isolé donc  $S_c = (n_1 + n_2) R \ln(2)$ , la transformation est irréversible.

**Ex4 Système Glace/Eau liquide dans un calorimètre**

1. Hypothèse : un équilibre liquide/solide à  $T_f = 273 \text{ K}$  est atteint, une masse  $x$  de glace a fondu. Le bilan d'enthalpie s'écrit

$$\Delta H = (m_1 c_e + C)(T_f - T_1) + m_2 c_g (T_f - T_2) + x l_f = 0 \Rightarrow x = \frac{(m_1 c_e + C)(T_f - T_1) + m_2 c_g (T_f - T_2)}{l_f} \simeq 41 \text{ g}.$$

2. On peut identifier trois contributions à la variation d'entropie : le refroidissement de la "phase" (eau-calorimètre), le réchauffement de la glace et la fusion partielle de la glace

$$\Delta S = (m_1 c_e + C) \ln \frac{T_f}{T_1} + m_2 c_g \ln \frac{T_f}{T_2} + \frac{x l_f}{T_f} \simeq 494 \text{ J K}^{-1} = S_r + S_c.$$

Or le système est isolé donc  $S_r = 0$  et donc  $S_c > 0$ , la transformation est irréversible. Cela ne veut pas dire que l'on peut pas de nouveau solidifier l'eau mais seulement qu'on ne peut pas solidifier l'eau **sans modifier les contraintes imposées au système**.

**Ex5 Détente de Joule et Gay-Lussac**

1. Détente à pression extérieure nulle et adiabatique.

2.  $\Delta U = W + Q = 0$  et  $\Delta U = C_v (T_f - T_i)$  donc  $T_f = T_i$  et  $p_f = p_i/2$ .

3.  $\Delta S = C_v \ln \frac{T_f}{T_i} + nR \ln \frac{V_f}{V_i} = nR \ln 2$ , système isolé donc  $S_r = 0$  ainsi  $S_c = \Delta S = nR \ln 2$  la transformation est irréversible. Le gaz se détend dans le vide, sa pression ne peut pas être définie à tout instant...

**Ex6 Détente de Joule et Gay-Lussac de la vapeur d'eau**

1. Bilan d'énergie interne  $\Delta U = W + Q$ . La détente se fait dans le vide ( $p_{ext} = 0$ ) donc  $W = 0$ , le système est calorifugé donc  $Q = 0$ . Cette détente est isoénergétique. Or un gaz parfait vérifie la 1<sup>ère</sup> loi de Joule  $U(T)$ . Ainsi la détente isoénergétique d'un gaz parfait devrait être une détente isotherme, ce qui n'est pas le cas ici : on ne peut assimiler la vapeur d'eau à un gaz parfait dans cette expérience.

2. La détente est isoénergétique donc  $U_2 = U_1 = 54.78 \text{ kJ}$ , ainsi d'après la table donnée en énoncé on peut affirmer que

$$p_2 \simeq 58 \text{ bar}; \quad V_2 \simeq 1.02 \text{ L}; \quad S_2 \simeq 6.766 \text{ kJ K}^{-1}.$$

Remarque : On peut améliorer l'estimation en proposant une modélisation affine de l'évolution des grandeurs, on trouve pour  $U_2 = 54.78 \text{ kJ}$

$$p_2 \simeq 59.2 \text{ bar}; \quad V_2 \simeq 1.04 \text{ L}; \quad S_2 \simeq 6.87 \text{ kJ K}^{-1}.$$

3. Les parois sont calorifugé donc  $\Delta S = S_c = S_2 - S_1 \simeq 276 \text{ J K}^{-1}$ .

4. On a toujours une détente isoénergétique  $U'_2 = U_2 = 54.78 \text{ kJ}$  et on suppose  $V'_2 = V_2 = 1.02 \text{ L}$ . Si on assimile la vapeur à un gaz parfait alors  $T'_2 = T_1 = 773 \text{ K} > T_2$ . Et la loi du gaz parfait conduit à

$$p_1 V_1 = nRT_1 = nRT'_2 = p'_2 V'_2 \Rightarrow p'_2 = \frac{p_1 V_1}{V'_2} \simeq 57.8 \text{ bar} > p_2.$$

Et enfin l'entropie a pour valeur

$$S'_2 = S_1 + \Delta S = S_1 + C_V \ln(T'_2/T_1) + nR \ln(V'_2/V_1) = S_1 + \frac{p_1 V_1}{T_1} \ln \frac{V'_2}{V_1} \simeq 6.60 \text{ kJ K}^{-1}.$$

$$S'_c = \Delta S = S'_2 - S_1 = 4.18 \text{ J K}^{-1}.$$

Dans le cas du gaz parfait la création d'entropie est largement plus faible. L'absence d'interaction rend plus facile un éventuel retour en arrière.

**Ex7** Effet Joule

1.  $\Delta S = 0$  transformation isotherme d'une phase condensée,  $S_c = -S_r = -\frac{Q_r}{T_0}$ , la chaleur cédée est l'opposé de la chaleur apportée par la résistance  $Q_r = RI^2 \times \Delta t$  donc  $S_c = \frac{Q_r}{T_0} \simeq 207 \text{ J K}^{-1}$ .

2. Bilan d'enthalpie...  $\Delta H = (m_c c_c + m_e c_e)(T_f - T_0) = RI^2 \times \Delta t \Rightarrow T_f = T_0 + \frac{RI^2 \times \Delta t}{m_c c_c + m_e c_e} \simeq 318 \text{ K}$ .

3.  $\Delta S = (m_c c_c + m_e c_e) \ln \frac{T_f}{T_0} \simeq 201 \text{ J K}^{-1}$  et  $S_c = \Delta S - S_r = \Delta S > 0$  (système calorifugé).

**Ex8** Vaporisation d'une masse d'eau

1. Transition de phase à température constante... donc pression constante. L'état final est décrit par  $V_1 = \frac{nRT_0}{p_0} = \frac{mRT_0}{Mp_0} \simeq 1.7 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ .

2. Courbe horizontale...

3. Il y a équilibre mécanique initial et final, la transition de phase se fait grâce à l'énergie absorbée sous forme thermique depuis le thermostat  $Q = \Delta H = ml_{vap} = 2.25 \text{ kJ}$

4.  $\Delta S = \frac{ml_{vap}}{T_0} \simeq 6.03 \text{ J K}^{-1}$ ,  $S_r = \frac{Q}{T_0} \simeq 6.03 \text{ J K}^{-1}$  alors  $S_c = \Delta S - S_r = 0$ , transition de phase réversible.

**Ex9** Comment tendre vers une transformation réversible ?

1.  $S_c = \Delta S - S_r = mc \ln \frac{T_f}{T_i} - \frac{Q}{T_f} = mc \ln \frac{T_f}{T_i} - \frac{mc(T_f - T_i)}{T_f} = mc \left( \frac{T_i}{T_f} + \ln \frac{T_f}{T_i} - 1 \right) = mc \left( \frac{T_i}{T_f} - \ln \frac{T_i}{T_f} - 1 \right) > 0$ .

Remarque : Étude de la fonction  $f(x) = (x - 1) - \ln(x)$ , on montre que  $\forall x > 0$  alors  $f(x) > 0$ .

2.

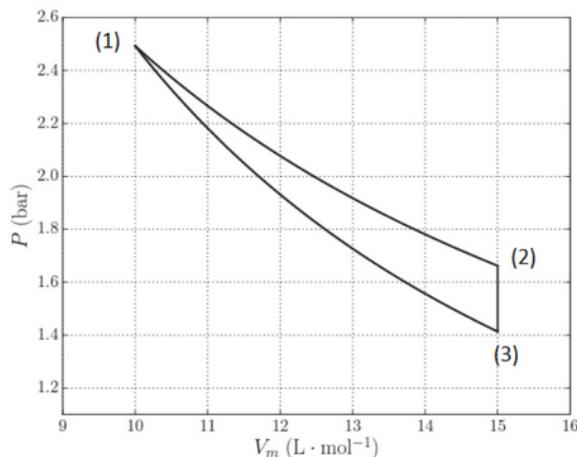
$$\begin{aligned} S_c = \Delta S - S_r &= \sum_{k=1}^N mc \ln \frac{T_k}{T_{k-1}} - mc \sum_{k=1}^N \frac{T_k - T_{k-1}}{T_k} \\ &= mc \sum_{k=1}^N \left( \ln \frac{T_k}{T_{k-1}} - \left( 1 - \frac{T_{k-1}}{T_k} \right) \right) \\ &= mc \sum_{k=1}^N \left( \ln \frac{T_{k-1} + (T_f - T_i)/N}{T_{k-1}} - \left( 1 - \frac{T_{k-1} + (T_f - T_i)/N}{T_k} \right) \right) \\ &= mc \sum_{k=1}^N \left( \ln \left( 1 + \frac{(T_f - T_i)/N}{T_{k-1}} \right) - \frac{(T_f - T_i)/N}{T_k} \right) \end{aligned}$$

3. Si  $N$  devient très grand, alors  $\frac{T_f - T_i}{N} \ll T_i, T_{k-1}, T_k, T_f$  donc à l'aide d'un développement limité on peut écrire

$$\begin{aligned} S_c &= mc \sum_{k=1}^N \left( \ln \left( 1 + \frac{(T_f - T_i)/N}{T_{k-1}} \right) - \frac{(T_f - T_i)/N}{T_k} \right) \simeq mc \sum_{k=1}^N \left( \frac{(T_f - T_i)/N}{T_{k-1}} - \frac{(T_f - T_i)/N}{T_k} \right) = \dots \\ &= mc \sum_{k=1}^N \frac{(T_f - T_i)^2/N^2}{T_k T_{k-1}} < mc \sum_{k=1}^N \frac{(T_f - T_i)^2/N^2}{T_f^2} = mc \frac{(T_f - T_i)^2/N}{T_f^2} \xrightarrow{N \rightarrow +\infty} 0. \end{aligned}$$

**Ex10** Adiabatique vs isotherme

1.



2. Transfo 31 est adiabatique réversible, le gaz est supposé parfait donc  $p_1 V_1^\gamma = p_3 V_3^\gamma$  donc  $\gamma = \frac{\ln(p_1/p_3)}{\ln(V_3/V_1)} \simeq 1.4$ . Gaz parfait diatomique.

3. 4.

	$\Delta U$	$W$	$Q$	$\Delta S$	$S_r$	$S_c$
12	0	$-nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$	$-W$	$nR \ln \frac{V_2}{V_1} \simeq 3.37 \text{ J K}$	$\frac{-W}{T_1} \simeq -3.37 \text{ J K}$	$\Delta S - S_r = 0$
23	$\frac{nR}{\gamma - 1} (T_3 - T_1)$	0	$\Delta U$	$\frac{nR}{\gamma - 1} \ln \frac{p_3}{p_2} \simeq -4.04 \text{ J K}$	$\frac{\Delta U}{T_e} \simeq -5.63 \text{ J K}$	$\Delta S - S_r \simeq 1.59 \text{ J K}$
31	$\frac{nR}{\gamma - 1} (T_1 - T_3)$	$\Delta U$	0	0	0	0

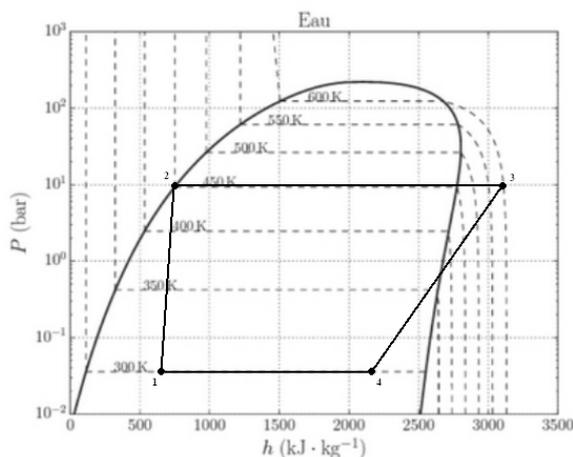
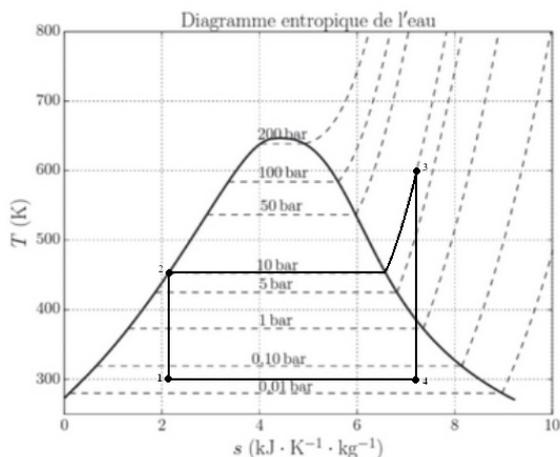
Avec  $nR = \frac{p_1 V_1}{T_1}$ .

Transfo 23 irréversible car par en équilibre thermique avec l'extérieur.

**Ex11** Diagramme (p,h) et (T,s)

1.

- État 2 : liquide saturant à la pression  $p_2 = 10 \text{ bar}$  donc d'enthalpie massique  $h_2 \simeq 750 \text{ kJ kg}^{-1}$ , entropie massique  $s_2 \simeq 2.1 \text{ kJ K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ , température  $T_2 \simeq 450 \text{ K}$  (par lecture des diagrammes).
- La transformation 12 est isentropique donc l'état 1 se trouve à la verticale de l'état 2 dans le diagramme (T,s) donc  $s_1 = s_2$ , le théorème des moments conduit à  $x_{l,1} \simeq 0.78$  alors  $h_1 \simeq 625 \text{ kJ kg}^{-1}$ .
- La transformation 23 est isobare jusqu'à  $T_3 = 600 \text{ K}$ , courbe horizontale sur le diagramme (p,h) jusqu'à l'isotherme 600 K ce qui correspond à  $h_3 \simeq 3125 \text{ kJ kg}^{-1}$ . Dans le diagramme (T,s), la transformation suit la courbe isobare jusqu'à atteindre  $T_3$  pour laquelle  $s_3 \simeq 7.2 \text{ kJ K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ .
- La transformation 34 est adiabatique réversible donc l'entropie est constante durant cette transformation jusqu'à atteindre  $T_4 = 300 \text{ K}$  et  $s_4 = s_3$ . Le théorème des moments sur le diagramme (T,s) conduit à  $x_{l,4} \simeq 0.16$  alors  $h_4 \simeq 2200 \text{ kJ K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ .
- Puis retour isobare à l'état 1 : horizontale dans le diagramme (p,h) et (T,s) car correspond à une transition de phase monobare.



2.

	$\Delta H_{ij}$	$Q_{ij}$	$\Delta S_{ij}$
12	$m(h_2 - h_1) \simeq 255 \text{ kJ}$	0 (adiabatique)	0 (adiabatique et réversible)
23	$m(h_3 - h_2) \simeq 4800 \text{ kJ}$	$Q = \delta H$ (isobare)	$m(s_3 - s_2) \simeq 10 \text{ kJ K}^{-1}$
34	$m(h_4 - h_3) \simeq -1900 \text{ kJ}$	0 (adiabatique)	0 (adiabatique et réversible)
41	$m(h_1 - h_4) \simeq -3200 \text{ kJ}$	$Q = \delta H$ (isobare)	$m(s_1 - s_4) \simeq -10 \text{ kJ K}^{-1}$

3.  $\Delta H_{cycle} = 0$  et  $\Delta S_{cycle} = 0$ , logique car ce sont des fonctions d'état (i.e. leur valeur ne dépend que de l'état du système pas de la manière dont cet état est atteint).

4.

	$\Delta S_{ij}$	$S_{r,ij}$	$S_{c,ij}$
12	0 (adiabatique et réversible)	0	0
23	$m(s_3 - s_2) \simeq 10 \text{ kJ K}^{-1}$	$Q/T_3 \simeq 8.0 \text{ kJ K}^{-1}$	$S_c = \Delta S - S_r = 2.0 \text{ kJ/K}$ (déséquilibre thermique)
34	0 (adiabatique et réversible)	0	0
41	$m(s_1 - s_4) \simeq -10 \text{ kJ K}^{-1}$	$Q/T_f \simeq -11 \text{ kJ K}^{-1}$	$\Delta S - S_r = 1.0 \text{ kJ K}^{-1}$ (déséquilibre thermique)

## IV Problèmes

### Pb1 Gaz chauffé par une résistance

1. Le système atteint un nouvel état d'équilibre, ainsi en particulier on a  $p_{1f} = p_{2f} = p_{3f} = p_f$ . De plus le gaz parfait du compartiment (3) subit une transformation réversible et adiabatique, la loi de Laplace est donc vérifiée

$$pV^\gamma = \text{cste} = p_0V_0^\gamma = p_fV_{3f}^\gamma.$$

On réinjecte l'expression du volume obtenue grâce à l'équation du gaz parfait écrite à l'état final  $p_fV_{3f} = nRT_{3f} = anRT_0$  et à l'état initiale  $p_0V_0 = nRT_0$ , et on obtient

$$p_f = a^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} p_0.$$

2. D'après l'équation d'état du gaz parfait on a

$$V_{3f} = \frac{nRT_{3f}}{p_f} = \frac{nRT_0}{p_0} \frac{a}{a^{\frac{\gamma}{\gamma-1}}} = V_0 a^{\frac{1}{1-\gamma}}.$$

3. L'enceinte est indéformable dans son ensemble ainsi le volume totale est constante

$$V_{tot} = 3V_0 = V_{1f} + V_{2f} + V_{3f}.$$

Or les compartiments (1) et (2) sont en équilibre mécanique ET thermodynamique, ainsi  $p_{1f} = p_{2f}$  et  $T_{1f} = T_{2f}$ , les quantités de matières étant identiques on a donc  $V_{1f} = V_{2f}$ , ainsi on peut écrire

$$V_{1f} = \frac{3}{2}V_0 - \frac{1}{2}V_{3f} = \frac{V_0}{2} \left( 3 - a^{\frac{1}{1-\gamma}} \right).$$

4. Le gaz du compartiment (1) vérifie l'équation d'état du gaz parfait à l'état final, ainsi

$$T_{1f} = \frac{p_f V_{1f}}{nR} = \dots = \frac{T_0}{2} a^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \left( 3 - a^{\frac{1}{1-\gamma}} \right).$$

5. Le bilan d'énergie sur l'ensemble du système s'écrit  $\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 + \Delta U_3 = W_g$  alors on a

$$W_g = \frac{nR}{\gamma-1} (T_{1f} - T_0) + \frac{nR}{\gamma-1} (T_{2f} - T_0) + \frac{nR}{\gamma-1} (T_{3f} - T_0) = \frac{nR}{\gamma-1} (2T_{1f} + T_{3f} - 3T_0).$$

Remarque : On a utilisé ici le fait que  $C_V = \frac{nR}{\gamma-1}$ , expression à savoir retrouver à partir de la relation de Mayer et la définition du coefficient adiabatique  $\gamma$ .

6. Le bilan d'entropie sur l'ensemble du système s'écrit  $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$  or on sait que le compartiment (3) subit une transformation adiabatique et réversible (i.e. isentropique) donc

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = nR \left[ \frac{1}{\gamma-1} \ln \left( \frac{T_{1f}}{T_0} \right)^2 + \ln \left( \frac{V_{1f}}{V_0} \right)^2 \right].$$

7. On a pour l'ensemble du système  $\Delta S = S_r + S_p$  or le système (les compartiment plus la résistance) est isolé donc  $S_r = 0$ . Ainsi l'entropie produite est non nulle : la transformation de l'ensemble est irréversible... bien que la transformation du compartiment (3) soit réversible.

**Pb2** Différence entre une transformation adiabatique réversible et adiabatique brutale

1. Le système atteint un équilibre mécanique après compression, tel que  $p_1 = p_0 + \frac{Mg}{S} \simeq 2 \text{ bar}$ .

D'autre part le bilan d'énergie interne s'écrit  $\Delta U = C_V(T_1 - T_0) = W = - \int_{(0)}^{(1)} p_{ext} dV = - \left( p_0 + \frac{Mg}{S} \right) (V_1 - V_0)$  alors

$$T_1 = T_0 + \frac{W}{C_V} = T_0 - \frac{p_0 + Mg/S}{C_V} (V_1 - V_0) = T_0 - \frac{p_0 + Mg/S}{C_V} \left( \frac{nRT_1}{p_1} - V_0 \right) ;$$

puis on rassemble les termes tel que

$$T_0 + \frac{p_0 + Mg/S}{C_V} V_0 = T_1 \left( 1 + \frac{p_0 + Mg/S}{C_V} \frac{nR}{p_1} \right) = T_1 \left( 1 + \frac{nR}{C_V} \right) \rightarrow T_1 = T_0 \frac{C_V + \frac{(p_0 + Mg/S)V_0}{T_0}}{C_V + nR} = T_0 \frac{C_V + nR \frac{p_0 + Mg/S}{p_0}}{C_V + nR} \simeq 386 \text{ K} .$$

2. On atteint à nouveau un équilibre, cette fois tel que  $p_2 = p_0 = 1 \text{ bar}$ .

Le bilan d'énergie interne s'écrit  $\Delta U = C_V(T_2 - T_1) = -p_0(V_2 - V_1) = -p_0 \left( \frac{nRT_2}{p_2} - \frac{nRT_1}{p_1} \right)$  alors

$$T_2 \left( 1 + \frac{nR}{C_V} \right) = T_1 \left( 1 + \frac{nR}{C_V} \frac{p_0}{p_1} \right) \Rightarrow T_2 = T_1 \frac{C_V + nR \frac{p_0}{p_1}}{C_V + nR} = \frac{C_V + nR \frac{p_0}{p_0 + Mg/S}}{C_V + nR} . \simeq 330 \text{ K}$$

On ne revient pas dans l'état initial, la transformation est irréversible.

3. A l'état final, la pression extérieure totale est la même qu'à la question 1 alors  $p_3 = p_1 = 2 \text{ bar}$ . Pour la température les choses vont être différentes : cette fois la transformation n'est plus monobare mais réversible, ainsi le plus simple est d'utiliser la loi de Laplace

$$p_3 V_3^\gamma = p_0 V_0^\gamma \Rightarrow p_3^{1-\gamma} T_3^\gamma = p_0^{1-\gamma} T_0^\gamma \Rightarrow T_3 = T_0 \left( \frac{p_0}{p_3} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} \simeq 366 \text{ K} < T_1 .$$

4. On revient en arrière à nouveau par une transformation adiabatique réversible donc

$$p_4 = p_0 ; T_4 = T_3 \left( \frac{p_3}{p_0} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = T_0 .$$

5. Dans le premier cas la variation d'entropie s'écrit

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = nR \left( \frac{\gamma}{\gamma-1} \ln \frac{T_1}{T_0} - \ln \frac{p_1}{p_0} \right) + nR \left( \frac{\gamma}{\gamma-1} \ln \frac{T_2}{T_1} - \ln \frac{p_2}{p_1} \right) = nR \left( \frac{\gamma}{\gamma-1} \ln \frac{T_2}{T_0} - \ln \frac{p_2}{p_0} \right) = \frac{nR\gamma}{\gamma-1} \ln \frac{T_2}{T_0} \simeq 2.77 \text{ J K}^{-1}$$

Or la transformation est adiabatique donc  $S_{c,012} \simeq 2.77 \text{ J K}^{-1}$ .

Dans second cas, on trouve  $\Delta S = 0$  car le système revient dans son état initial (et l'entropie est une fonction d'état) alors  $S_{c,034} = 0$ .

**Pb3** Bouilloire électrique

Transformation monobare donc  $Q = \Delta H = mc\Delta T = 1.00 \times 4.18 \times 10^3 \times 80.0 \simeq 334 \text{ kJ}$ , l'entropie reçue est donc  $S_r = Q/T_b$ .