

## Thème III. L'énergie : conversions et transferts (Thermodynamique) TD n°19 Deuxième principe. Bilans d'entropie

Exercice n°	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Capacités									
Définir un système fermé et établir pour ce système un bilan d'entropie.									
Utiliser l'expression fournie de la fonction d'état entropie.									
Analyser le cas particulier d'un système en évolution adiabatique.									
Exploiter l'extensivité de l'entropie.									
Relier l'existence d'une entropie créée à une ou plusieurs causes physiques de l'irréversibilité.									
Connaître et utiliser la relation $\Delta h_{12}(T) = T\Delta s_{12}(T)$ .									
Citer et utiliser la loi de Laplace et ses conditions d'application.									

### Parcours possibles

- Si vous avez des difficultés sur ce chapitre : n°1, n°2, n°3
- Si vous sentez moyennement à l'aise, mais pas en difficulté : n°1, n°4, n°6, n°7
- Si vous êtes à l'aise : n°4, n°5, n°8, n°9

#### • Entropies molaires du gaz parfait :

$$— S_m(T, P) = C_{P,m} \ln \left( \frac{T}{T_{\text{ref}}} \right) - R \ln \left( \frac{P}{P_{\text{ref}}} \right) + S_{m,\text{ref}}$$

$$— S_m(T, V) = C_{V,m} \ln \left( \frac{T}{T_{\text{ref}}} \right) + R \ln \left( \frac{V}{V_{\text{ref}}} \right) + S_{m,\text{ref}}$$

$$— S_m(P, V) = C_{V,m} \ln \left( \frac{P}{P_{\text{ref}}} \right) + C_{P,m} \ln \left( \frac{V}{V_{\text{ref}}} \right) + S_{m,\text{ref}}$$

- Entropie massique d'une phase condensée :  $s(T) = c \ln \left( \frac{T}{T_{\text{ref}}} \right) + s_{\text{ref}}$
- Capacité massique de l'eau liquide :  $c_\ell = 4,18 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$

## I Exercices d'application directe du cours

### Exercice n°1 Deux transformations différentes

On étudie la compression monotherme d'un gaz parfait dans une enceinte diathermane de section  $S = 9,81 \text{ cm}^2$ , en contact avec un thermostat de température  $20 \text{ °C}$ . L'état initial du gaz est  $P_0 = 1,0 \text{ bar}$ ,  $T_0 = 20 \text{ °C}$  et  $V_0 = 50 \text{ cm}^3$ , et l'état final tel que  $V_f = \frac{V_0}{2}$ .

On envisage deux transformations :

- cas 1 : compression très lente (ajout de grains de sable), isotherme.
- cas 2 : compression brutale par ajout d'une masse  $M = 10 \text{ kg}$ .

Q1. Déterminer l'état final du système dans les deux cas.

Q2. Déterminer les variations de l'énergie interne et de l'entropie.

Q3. Cas 1 : Déterminer l'entropie échangée et l'entropie créée, en fonction de  $P_0$ ,  $V_0$  et  $T_0$ . Commenter.

Q4. Cas 2 : Déterminer l'entropie échangée et l'entropie créée, en fonction de  $P_0$ ,  $V_0$  et  $T_0$ . Commenter.

Q5. Comparer numériquement le travail à fournir dans le cas 2 par rapport au cas 1. Commenter.

Q6. Vérifier que  $W_{\text{cas 2 non rév}} - W_{\text{cas 1 rév}}$  et  $T_{\text{ext}} S_{\text{créée, cas 2}}$  sont égaux. Interpréter alors le terme d'entropie créée.

## Exercice n°2 Échauffement d'un solide

On chauffe, à l'aide d'une source thermique de température  $T_s = 600$  K, une mole de cuivre solide, de telle sorte que le matériau passe de la température ambiante  $T_a = 293$  K à la température finale  $T_f = 320$  K. Sa variation de volume est négligeable, et sa capacité thermique molaire est égale à  $3R$ .

Q1. Effectuer le bilan entropique : exprimer la variation d'entropie  $\Delta S$  du système (le morceau de cuivre), l'entropie échangée avec la source de chaleur, et l'entropie créée dans la transformation. Faire les applications numériques et commenter.

On considère maintenant que le solide (initialement à  $T_a$ ) est laissé en contact avec le thermostat jusqu'à l'équilibre thermique à la température  $T_s$ .

Q2. Montrer que quelque soit les valeurs de  $T_a$  et  $T_s$ , l'entropie créée est positive. On pourra poser  $x = \frac{T_a}{T_s}$  et s'aider d'une représentation graphique (éventuellement précédée d'une étude de fonction).

## Exercice n°3 Vaporisation

On considère la transformation faisant passer un kilogramme d'eau, par voie monobare (sous 1 bar) et monotherme à  $T_D$ , de l'état liquide  $E$  ( $P_E = 1,0$  bar ;  $T_E = 300$  K) à l'état gazeux  $D$  ( $P_D = 1,0$  bar ;  $T_D = 600$  K).

Q1. Pourquoi peut-on utiliser le premier principe enthalpique ici ?

Q2. Quelle propriété de l'enthalpie permet de calculer sa variation le long d'un chemin fictif ?

Q3. Proposer un chemin fictif permettant le calcul de  $\Delta H$  entre  $E$  et  $D$  ?

Q4. Exprimer  $\Delta H$ , et en déduire le transfert thermique reçu par le kilogramme d'eau au cours de cette transformation.

Q5. Exprimer la variation d'entropie sur la transformation  $D \rightarrow E$ .

Q6. Exprimer l'entropie échangée reçue par le système.

Q7. En déduire l'entropie créée et commenter.

On donne l'enthalpie massique de vaporisation à  $T_v = 373$  K :  $\Delta_{\text{vap}}h(T_v) = 2,26 \cdot 10^3$  kJ · kg<sup>-1</sup> et la capacité thermique massique à pression constante de l'eau vapeur :  $c_P = 1,94$  kJ · K<sup>-1</sup> · kg<sup>-1</sup>.

## II Exercices d'approfondissement

### Exercice n°4 Congélation

On étudie la congélation d'une masse  $m = 1,0$  kg d'aliments, assimilée au changement d'état liquide/solide.

Données :

— Température extérieure :  $T_i = 20$  °C ; température intérieure  $T_f = -18$  °C

— Capacité thermique massique des aliments décongelés :  $c_d = 3,6$  kJ · K<sup>-1</sup> · kg<sup>-1</sup>

— Capacité thermique massique des aliments congelés :  $c_c = 1,5$  kJ · K<sup>-1</sup> · kg<sup>-1</sup>

— Enthalpie massique de fusion des aliments à  $T_{\text{fus}} = 0$  °C :  $\ell_{\text{fus}} = 2,5 \cdot 10^2$  kJ · kg<sup>-1</sup>

Q1. Que vaut la variation d'entropie lorsqu'on congèle un kilogramme d'aliments dans un congélateur ?

Q2. Sachant que le refroidissement des aliments se fait grâce à un fluide frigorigène à la température  $T_{\text{fr}} = -30$  °C, déterminer l'entropie échangée lors de la congélation. *L'utilisation du 1<sup>er</sup> principe sera nécessaire.*

Q3. En déduire l'entropie créée lors de la congélation d'un kilogramme d'aliments.

Faire l'application numérique. Commenter.

## Exercice n°5 Équilibre d'une enceinte à deux compartiments

Une enceinte indéformable aux parois calorifugées est séparée en deux compartiments par une cloison d'aire  $S$  étanche, diatherme et mobile sans frottement. Les deux compartiments contiennent un même gaz parfait. Dans l'état initial, la cloison est maintenue au milieu de l'enceinte.

Le gaz du compartiment 1 est dans l'état  $(T_0, P_0, V_0)$  et le gaz du compartiment 2 dans l'état  $(T_0, 2P_0, V_0)$ . On laisse alors la cloison bouger librement jusqu'à ce que le système atteigne un état d'équilibre.

- Q1. Que peut-on dire des pressions et des températures à l'état d'équilibre final? Déterminer les volumes  $V_1$  et  $V_2$  des deux enceintes à l'état d'équilibre final.
- Q2. Par application du premier principe, déterminer les températures et pressions finales.
- Q3. Réaliser un bilan d'entropie sur le système complet. On exprimera toutes les grandeurs en fonction de  $P_0$ ,  $V_0$  et  $T_0$ . Commenter.

## Exercice n°6 Évolutions adiabatiques

Un cylindre parfaitement calorifugé, muni d'un piston mobile sans frottement, également calorifugé, contient un gaz parfait diatomique ( $\gamma = 1,4$ ). Initialement, la pression du gaz à l'intérieur du cylindre est  $P = 0,5$  bar, le volume  $V = 1,0$  L et la température  $T = 298$  K. La pression extérieure est  $P_{\text{ext}} = 1,0$  bar. On amène le gaz de façon réversible à la pression  $P' = P_{\text{ext}} = 2P = 1,0$  bar.

- Q1. Calculer le volume  $V'$  et la température  $T'$  à l'état final.
- Q2. Calculer la création d'entropie.

En partant du même état initial que précédemment, on abandonne le piston et on laisse l'équilibre s'établir.

- Q3. Quelle est la nature de la transformation?
- Q4. Calculer le volume  $V''$  et la température  $T''$  à l'état final.
- Q5. Calculer la création d'entropie.

## Exercice n°7 Effet Joule

On considère un conducteur ohmique de résistance  $R = 1,0$  k $\Omega$ , de capacité thermique  $C_R = 77$  J  $\cdot$  K $^{-1}$   $\cdot$  kg $^{-1}$ , parcouru par un courant d'intensité constante  $I = 1,0$  A, qui permet de maintenir constante la température d'un volume d'eau (baignoire, piscine, bain thermostaté en chimie).

La température de l'eau constante est égale à  $T_0 = 50$  °C.

La température extérieure est  $T_{\text{ext}} = 20$  °C et la pression extérieure constante  $P_{\text{ext}} = 1,0$  bar.

On note  $\Delta t$  la durée d'utilisation.

On considère le système constitué de l'eau liquide, du réservoir (de capacité thermique négligée) et de la résistance, modélisés par des phases condensées idéales.

- Q1. Exprimer le travail électrique reçu par le système.
- Q2. Exprimer le transfert thermique reçu par le système. Interpréter le signe.  
En déduire l'entropie échangée par le système.
- Q3. Exprimer l'entropie créée pendant une durée de fonctionnement  $\Delta t$ , en fonction de  $R$ ,  $I$ ,  $\Delta t$  et  $T_{\text{ext}}$ .
- Q4. Quelles sont les causes d'irréversibilité qui donnent lieu à cette entropie créée?
- Q5. Montrer que  $T_{\text{ext}} S_{\text{créée}}$  est égal au travail électrique dégradé (donc au travail électrique consommé et dissipé sous forme de chaleur).

### Exercice n°8 Préparation d'un thé glacé

On souhaite réaliser du thé glacé, en mettant un volume  $V_1 = 500 \text{ mL}$  d'eau liquide à  $t_1 = 20,0 \text{ °C}$  dans un thermos avec 4 glaçons de  $8,0 \text{ g}$  à  $t_2 = -18 \text{ °C}$ .

Données :

- Enthalpie massique de fusion de l'eau à  $T_0 = 0 \text{ °C}$  :  $\Delta_{\text{fus}}h(T_0) = 335 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$
- Capacité thermique massique de l'eau solide (glace) :  $c_g = 2,09 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$

Q1. Déterminer la température finale  $T_f$  du système.

Q2. Réaliser le bilan d'entropie : exprimer et calculer  $\Delta S$  (utiliser l'extensivité de l'entropie et choisir un chemin permettant le calcul) ,  $S_{\text{éch}}$ ,  $S_{\text{créée}}$ . Commenter le signe de  $S_{\text{créée}}$ .

On ajoute maintenant 15 glaçons de  $8 \text{ g}$ .

Q3. Réaliser à nouveau le bilan d'entropie.

## III Résolutions de problème

### Exercice n°9 Bouilloire électrique

Déterminer l'entropie créée lorsqu'on fait bouillir de l'eau à l'aide de la bouilloire électrique dont les caractéristiques sont données ci-contre.

#### **CARACTÉRISTIQUES TECHNIQUES :**

- 220-240 V / 50/60 Hz
- Puissance : 1850 - 2200 W
- Capacité : 1,7 L
- Dimensions : 21,5x14x26 cm

## IV Extraits du cahier d'entraînement de physique-chimie

### Entraînement 20.6 — Retrouver les lois de Laplace.



Un gaz parfait évolue des conditions initiales données par  $(T_i, V_i, P_i)$  vers un nouvel état donné par  $(T_f, V_f, P_f)$ . Son entropie varie alors de  $\Delta S$ , qu'on peut exprimer de trois manières différentes :

$$\begin{aligned} \Delta S &= \frac{nR}{\gamma - 1} \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) + nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) \\ &= \frac{nR\gamma}{\gamma - 1} \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) - nR \ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right) \\ &= \frac{nR}{\gamma - 1} \ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right) + \frac{nR\gamma}{\gamma - 1} \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right). \end{aligned}$$

Sachant que la transformation est isentropique (on a donc  $\Delta S = 0$ ), établir la relation entre :

- a)  $T_f, T_i, V_f$  et  $V_i$ . .....
- b)  $T_f, T_i, P_f$  et  $P_i$ . .....
- c)  $P_i, P_f, V_i$  et  $V_f$ . .....

**Entraînement 20.7 — Manipulation des lois de Laplace.**



Un gaz parfait évolue de sorte que  $PV^\gamma = C^{te}$ .

On peut en déduire d'autres relations du même type. Pour chacune d'entre elles, exprimer l'exposant  $x$  en fonction de  $\gamma$ .

- |                           |                      |                                  |                      |
|---------------------------|----------------------|----------------------------------|----------------------|
| a) $TV^x = C^{te}$ .....  | <input type="text"/> | d) $P^\gamma T^x = C^{te}$ ..... | <input type="text"/> |
| b) $PT^x = C^{te}$ .....  | <input type="text"/> | e) $P^x T^\gamma = C^{te}$ ..... | <input type="text"/> |
| c) $P^x T = C^{te}$ ..... | <input type="text"/> |                                  |                      |

**Entraînement 20.8 — Bilan d'entropie.**



On chauffe 1 mol de vapeur d'eau assimilée à un gaz parfait de pression initiale  $P_i = 1$  bar à volume constant de  $T_i = 120^\circ\text{C}$  à  $T_f = 130^\circ\text{C}$ .

On rappelle la seconde identité thermodynamique  $dH = T dS + V dP$  et ici  $C_P = \frac{5}{2}nR$ .

Calculer :

- |                                   |                      |   |                      |
|-----------------------------------|----------------------|---|----------------------|
| a) la pression finale $P_f$ ..... | <input type="text"/> | b) la variation d'entropie $\Delta S$ ... | <input type="text"/> |
|-----------------------------------|----------------------|---|----------------------|

**Entraînement 20.9 — Calcul d'entropie créée.**



On chauffe une mole d'un gaz parfait de coefficient  $\gamma = 1,4$  initialement à une température  $T_i = 500$  K en le mettant en contact avec un thermostat à la température  $T_0 = 550$  K de manière isochore. Au terme de la transformation, la température finale du gaz vaut  $T_f = T_0 = 550$  K.

- |   |                      |
|---|----------------------|
| a) Calculer la variation d'entropie du gaz $\Delta S = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right)$ ..... | <input type="text"/> |
| b) Calculer l'entropie échangée au cours de la transformation $S_e = \frac{Q}{T_0}$ .....                           | <input type="text"/> |
| c) La transformation est-elle réversible? .....   | <input type="text"/> |

**Entraînement 20.10 — Calcul d'entropie créée 2.**



On considère la détente de  $n$  moles d'un gaz parfait selon le dispositif de Joule Gay-Lussac. Le gaz de volume initial  $V_0$  se détend dans le vide pour atteindre un volume final  $2V_0$ . Cette détente est isoénergétique.

Exprimer l'entropie créée  $S_c$  .....

**Entraînement 20.11 — Un autre bilan d'entropie.**



On chauffe une masse  $m = 1,00$  kg d'eau sous une pression  $P_0 = 1,00$  bar de  $T_i = 80,0$  °C à  $T_f = 120,0$  °C.

On indique que l'eau se vaporise à  $T_0 = 100$  °C sous 1 bar et on donne les capacités thermiques massiques

$$c_{\text{eau}} = 4180 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$c_{\text{P,vapeur}} = 2010 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$$

ainsi que l'enthalpie massique de vaporisation

$$\Delta_{\text{vap}}H^o = 2257 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}.$$

La variation d'enthalpie  $\Delta H$  de l'eau lors de cette transformation peut s'écrire :

$$\Delta H = mc_{\text{eau}}(T_1 - T_2) + m\Delta_{\text{vap}}H^o + mc_{\text{P,vapeur}}(T_3 - T_4).$$

a) Quelle est la valeur de  $T_1$  ?

- (a)  $T_0$                       (b)  $T_i$                       (c)  $T_f$

.....

b) Quelle est la valeur de  $T_2$  ?

- (a)  $T_0$                       (b)  $T_i$                       (c)  $T_f$

.....

c) Quelle est la valeur de  $T_3$  ?

- (a)  $T_0$                       (b)  $T_i$                       (c)  $T_f$

.....

d) Quelle est la valeur de  $T_4$  ?

- (a)  $T_0$                       (b)  $T_i$                       (c)  $T_f$

.....

La variation élémentaire d'entropie pour un échauffement à pression constante s'exprime

$$dS = mc_P \frac{dT}{T}$$

et la variation d'entropie de vaporisation s'exprime

$$\Delta_{\text{vap}}S^o = \frac{\Delta_{\text{vap}}H^o}{T_0}.$$

e) Déterminer numériquement la variation d'entropie  $\Delta S$  de l'eau lors de cette transformation.

.....

**Entraînement 20.12 — Contact entre deux solides.**



On met en contact thermique :

- une masse  $m_1 = 200$  g de cuivre, de capacité thermique massique  $c_1$ , initialement à la température  $T_1 = 500$  K
- une masse  $m_2 = 400$  g de fer, de capacité thermique massique  $c_2$ , initialement à la température  $T_2 = 300$  K.

Le système constitué des deux solides est isolé.

La capacité thermique molaire des deux solides est  $C_m = 3R$ . On donne

$$M(\text{Fe}) = 55,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{et} \quad M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} :$$

- a) Déterminer  $c_1$  .....       b) Déterminer  $c_2$  .....
- c) Exprimer la température finale  $T_f$  commune aux deux solides en fonction de  $T_1, T_2, m_1, m_2, c_1$  et  $c_2$ .  
.....
- d) Donner la valeur numérique de  $T_f$ .  
.....
- e) Calculer  $\Delta S$  la variation d'entropie du système constitué des deux solides.  
.....
- f) Cette transformation est-elle réversible ?  
.....