

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

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 °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 $M = 10 \text{ kg}$.

R1. Déterminer l'état final du système dans les deux cas.

Solution: Système : m moles d'un gaz parfait.

— À l'état d'équilibre thermique final dans le cas 1 : $T_f = T_0$

D'après la loi des gaz parfaits et le système étant fermé : $\frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{P_f V_f}{T_f}$, avec $T_f = T_0$

$$\text{soit } P_f = P_0 \frac{V_0}{V_f} = 2P_0 = 2 \text{ bar}$$

— Pression dans l'état final dans le cas 2 : $P_f = P_{\text{ext}} = P_0 + \frac{Mg}{S} = 2 \text{ bar}$
alors $T_f = T_0$.

Les deux états finaux sont identiques.

R2. Déterminer les variations de l'énergie interne et de l'entropie.

Solution:

EI	$\xrightarrow{\text{monotherme}}$	EF
$T_0 = 20 \text{ °C}$		$T_f = T_0 = 20 \text{ °C}$
$V_0 = 50 \text{ cm}^3$		$V_f = \frac{V_0}{2} = 25 \text{ cm}^3$
$P_0 = 1,0 \text{ bar}$		$P_f = 2 \text{ bar}$

L'énergie interne et l'entropie sont des fonctions d'état dont leurs variations ne dépendent pas de la transformation suivie.

La température finale est égale à la température initiale, d'après la première loi de Joule : $\Delta U = 0$

Variation de l'entropie (??) : $\Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_0} = -nR \ln(2)$

R3. Cas 1 : Déterminer l'entropie échangée et l'entropie créée, en fonction de P_0 , V_0 et T_0 . Commenter.

Solution: Pour exprimer l'entropie échangée, il faut connaître Q , et pour connaître Q il faut appliquer le premier principe et déterminer W .

D'après le premier principe : $\Delta U = W_1 + Q_1$, donc $Q_1 = -W_1$.

La transformation est **monotherme** et **très lente**, donc elle est **isotherme** (cf chapitre précédent pour le détail) :

$$W_1 = -nRT_0 \ln \frac{V_f}{V_0} = nRT_0 \ln(2) = P_0 V_0 \ln(2)$$

Ainsi $Q_1 = -nRT_0 \ln(2) < 0$: le système doit évacuer du transfert thermique pour être comprimé de façon isotherme.

L'entropie échangée vaut donc : $S_{\text{éch},1} = \frac{Q_1}{T_{\text{ext}}} = \frac{Q_1}{T_0} = -nR \ln(2)$

On constate que $S_{\text{éch},1} = \Delta S = -\frac{P_0 V_0}{T_0} \ln(2)$.

Le deuxième principe $\Delta S = S_{\text{éch},1} + S_{\text{créée},1}$, donne donc $S_{\text{créée},1} = 0$

Cette transformation est réversible.

R4. Cas 2 : Déterminer l'entropie échangée et l'entropie créée, en fonction de P_0 , V_0 et T_0 . Commenter.

Solution:

Pour exprimer l'entropie échangée, il faut connaître Q , et pour connaître Q il faut appliquer le premier principe et déterminer W .

D'après le premier principe : $\Delta U = W_2 + Q_2$, donc $Q_2 = -W_2$.

La transformation est **monotherme** et **monobare**, la pression qui s'exerce dessus $P_{\text{ext}} = P_0 + \frac{Mg}{S}$ étant constante.

$$W_2 = -P_{\text{ext}}(V_f - V_0) = P_f \frac{V_0}{2} = P_f V_f = P_0 V_0$$

Ainsi $Q_2 = -P_f \frac{V_0}{2} = -P_f V_f < 0$

L'entropie échangée vaut donc : $S_{\text{éch},2} = \frac{Q_2}{T_{\text{ext}}} = \frac{Q_2}{T_0} = -\frac{P_f V_f}{T_0} = -\frac{P_0 V_0}{T_0}$

D'après le deuxième principe $\Delta S = S_{\text{éch},2} + S_{\text{créée},2}$, on obtient :

$S_{\text{créée},2} = -nR \ln(2) + \frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{P_0 V_0}{T_0} (1 - \ln(2)) = 0,0052 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} > 0$: la transformation est irréversible.

R5. Comparer numériquement le travail à fournir dans le cas 2 par rapport au cas 1. Commenter.

Solution: $W_1 = 3,47 \text{ J}$ et $W_2 = 5,0 \text{ J}$

La compression irréversible nécessite davantage de travail mécanique.

R6. 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.

Solution: D'après les expressions précédentes : $W_2 - W_1 = P_0 V_0 (1 - \ln(2)) = T_0 S_{\text{créée},2}$

L'entropie créée permet de calculer la part d'énergie mal utilisée : ici les 1,53 J supplémentaires n'ont pas été utiles à la compression et on aurait pu les économiser en réalisant la compression de façon réversible.

Cependant, réaliser une transformation de façon réversible demande de prendre le temps puisqu'il faut les réaliser infiniment lentement ...

Exercice n°2 Échauffement d'un solide

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

R1. Effectuer le bilan entropique : exprimer la variation d'entropie ΔS 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.

Solution: Système : { 1 mole de Cuivre solide }

$$\begin{array}{ccc} \text{EI} & \xrightarrow{\text{monotherme à } T_s, \text{ isochore}} & \text{EF} \\ T_a = 293 \text{ K} & & T_f = 320 \text{ K} \end{array}$$

On applique le 2^e principe à la mole de Cuivre solide : $\Delta S = S_{\text{éch}} + S_{\text{créée}}$, avec

— variation d'entropie : $\Delta S = 3Rn \ln\left(\frac{T_f}{T_a}\right) = 2,20 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

— entropie échangée : $S_{\text{éch}} = \frac{Q}{T_s}$ (température du thermostat : T_s)

Pour déterminer Q , appliquons le premier principe à la mole de cuivre solide : $\Delta U = W + Q$.

Or le cuivre est de volume constant, donc le travail des forces de pression est nul.

Ainsi $Q = \Delta U = 3nR(T_f - T_a)$

Soit $S_{\text{éch}} = \frac{3nR(T_f - T_a)}{T_s} = 1,12 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

— Le 2^e principe permet de déterminer $S_{\text{créée}} = \Delta S - S_{\text{éch}} = 1,08 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

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 .

R2. 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).

Solution:

On reprend le calcul précédent avec $T_f = T_s$, alors

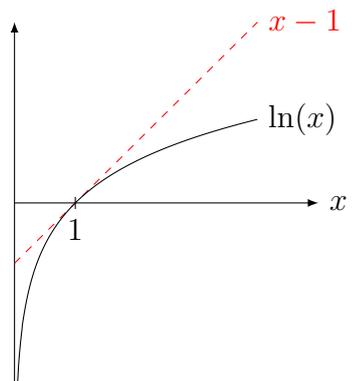
$$S_{\text{créée}} = 3nR \left(\ln\left(\frac{T_s}{T_a}\right) - \frac{T_s - T_a}{T_s} \right)$$

On pose $x = \frac{T_a}{T_s}$: $S_{\text{créée}} = 3nR (-\ln(x) - 1 + x)$

$\forall x > 0, x - 1 \geq \ln(x)$ (cf ci-contre), donc $S_{\text{créée}} \geq 0$.

L'égalité est obtenue pour $x = 1 \Leftrightarrow T_s = T_a$: dans ce cas la transformation est réversible.

Pour $T_s \neq T_a, S_{\text{créée}} > 0$: la transformation est irréversible, à cause de l'inhomogénéité de température initiale entre le système et le thermostat.



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 ($P_E = 1,0 \text{ bar}$; $T_E = 300 \text{ K}$) à l'état gazeux D ($P_D = 1,0 \text{ bar}$; $T_D = 600 \text{ K}$).

R1. Pourquoi peut-on utiliser le premier principe enthalpique ici ?

R2. Quelle propriété de l'enthalpie permet de calculer sa variation le long d'un chemin fictif ?

R3. Proposer un chemin fictif permettant le calcul de ΔH entre E et D ?

R4. Exprimer ΔH , et en déduire le transfert thermique reçu par le kilogramme d'eau au cours de cette transformation.

R5. Exprimer la variation d'entropie sur la transformation $E \rightarrow D$.

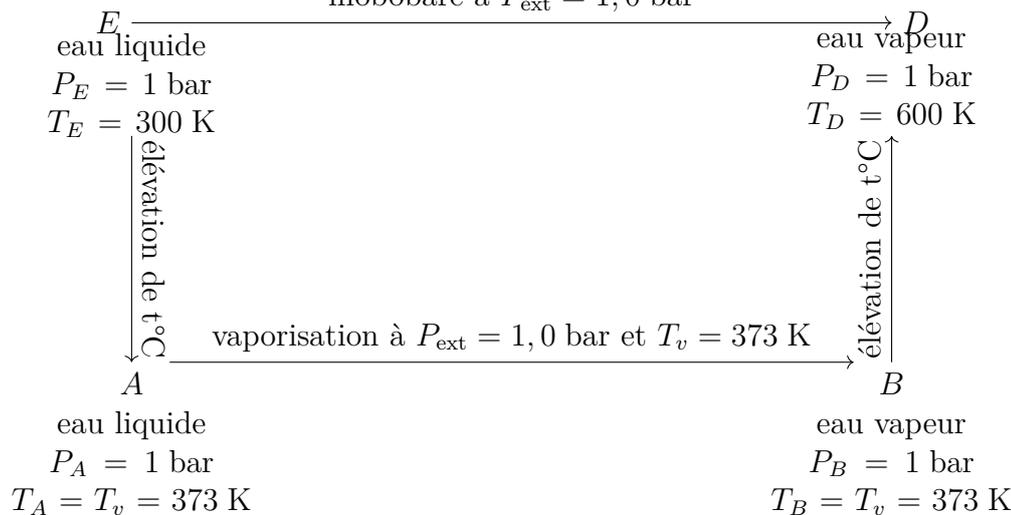
R6. Exprimer l'entropie échangée reçue par le système.

R7. En déduire l'entropie créée et commenter.

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

	E	D
	eau liquide	eau vapeur
Solution: Système : {1 kg d'eau liquide}	$m = 1,0 \text{ kg}$	$m = 1,0 \text{ kg}$
	$P_E = 1,0 \text{ bar}$	$P_D = 1,0 \text{ bar}$
	$T_E = 300 \text{ K}$	$T_D = 600 \text{ K}$

L'enthalpie et l'entropie sont des fonctions d'état dont les variations ne dépendent pas du chemin suivi.
mobobare à $P_{\text{ext}} = 1,0 \text{ bar}$



— Variation de l'entropie :

$$\Delta_{EA}S = mc_{\text{eau},\ell} \ln \frac{T_v}{T_E} \text{ (échauffement de l'eau liquide)}$$

$$\Delta_{AB}S = m\Delta_{\text{vap}}s(T_v) = m \frac{\Delta_{\text{vap}}h(T_v)}{T_v} \text{ (transition de phase à } T_v \text{ sous 1 bar)}$$

$$\Delta_{BD}S = mc_P \ln \frac{T_D}{T_v} \text{ (échauffement de l'eau vapeur, assimilée à un gaz parfait, avec } P_D = P_B = 1 \text{ bar)}$$

$$\text{Ainsi } \Delta S = m \left(c_{\text{eau},\ell} \ln \frac{T_v}{T_E} + \frac{\Delta_{\text{vap}}h(T_v)}{T_v} + c_P \ln \frac{T_D}{T_v} \right)$$

— D'après le premier principe sur une transformation isobare :

$$Q = m(c_{\text{eau},\ell}(T_v - T_E) + \Delta_{\text{vap}}h(T_v) + c_P(T_D - T_v))$$

Entropie échangée (transformation monotherme) :

$$S_{\text{éch}} = \frac{Q}{T_D} = \frac{m(c_{\text{eau},\ell}(T_v - T_E) + \Delta_{\text{vap}}h(T_v) + c_P(T_D - T_v))}{T_D}$$

— D'après le premier principe : $\Delta S = S_{\text{éch}} + S_{\text{créée}}$

$$S_{\text{créée}} = \Delta S - S_{\text{éch}} = \dots > 0$$

II Exercices d'approfondissement

Exercice n°4 Congélation

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

Données :

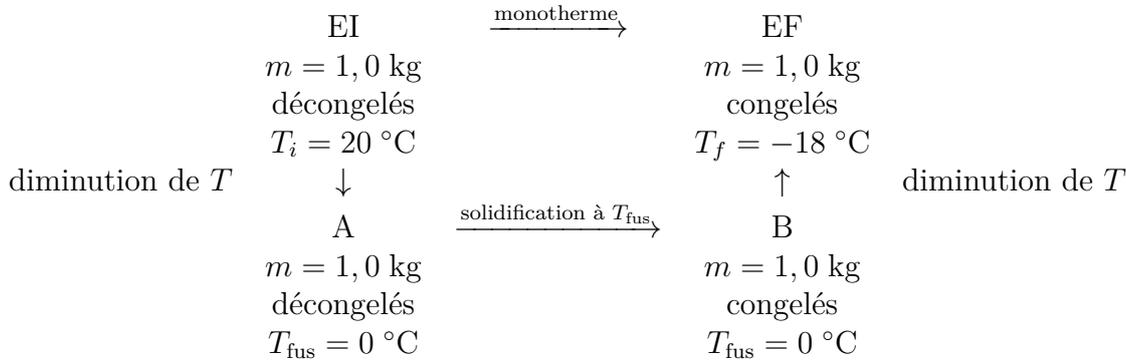
- Température extérieure : $T_i = 20 \text{ }^\circ\text{C}$; température intérieure $T_f = -18 \text{ }^\circ\text{C}$
- Capacité thermique massique des aliments décongelés : $c_d = 3,6 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$
- Capacité thermique massique des aliments congelés : $c_c = 1,5 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$

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

R1. Que vaut la variation d'entropie lorsqu'on congèle un kilogramme d'aliments dans un congélateur ?

Solution: Système : { 1,0 kg d'aliments }

Les aliments changent d'état et leur température évolue. Utilisons le fait que l'entropie est une fonction d'état dont la variation ne dépend pas du chemin suivi.



$$\Delta_{IA}S = mc_d \ln \left(\frac{T_{\text{fus}}}{T_i} \right) \text{ (évolution de température d'une phase condensée)}$$

$$\Delta_{AB}S = m(-\Delta_{\text{fus}}s) = -m \frac{\ell_{\text{fus}}}{T_{\text{fus}}} \text{ (solidification à la température } T_{\text{fus}} \text{ constante).}$$

$$\Delta_{BF}S = mc_c \ln \left(\frac{T_f}{T_{\text{fus}}} \right)$$

$$\Delta S = m \left[c_d \ln \left(\frac{T_{\text{fus}}}{T_i} \right) - \frac{\ell_{\text{fus}}}{T_{\text{fus}}} + c_c \ln \left(\frac{T_f}{T_{\text{fus}}} \right) \right]$$

A.N. : $\Delta S = -1,27 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$

R2. Sachant que le refroidissement des aliments se fait grâce à un fluide frigorigène à la température $T_{\text{fr}} = -30\text{ °C}$, déterminer l'entropie échangée lors de la congélation. L'utilisation du 1^{er} principe sera nécessaire.

Solution:

L'entropie échangée lors de la congélation s'écrit : $S_{\text{éch}} = \frac{Q}{T_{\text{fr}}}$

Le transfert thermique algébriquement reçu par les aliments au cours de la congélation se détermine à l'aide du premier principe appliqué aux aliments. Nous pouvons considérer que la transformation est isobare, si on suppose que la pression à l'intérieur du congélateur n'évolue pas (cela est relativement vrai, mise à part au moment de l'ouverture de la porte).

1^{er} principe sous la forme d'un bilan d'enthalpie : $\Delta H = Q$

L'enthalpie est une fonction d'état, nous procédons de la même façon que pour l'entropie.

Alors $Q = m [c_d(T_{\text{fus}} - T_i) - \ell_{\text{fus}} + c_c(T_f - T_{\text{fus}})]$

Alors $S_{\text{éch}} = m \frac{c_d(T_{\text{fus}} - T_i) - \ell_{\text{fus}} + c_c(T_f - T_{\text{fus}})}{T_{\text{fr}}}$

A.N. $S_{\text{éch}} = -1,44 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$

R3. En déduire l'entropie créée lors de la congélation d'un kilogramme d'aliments.

Faire l'application numérique. Commenter.

Solution:

2^e principe aux aliments : $\Delta S = S_{\text{éch}} + S_{\text{créée}}$

Ainsi : $S_{\text{créée}} = \Delta S - S_{\text{éch}}$

A.N. $S_{\text{créée}} = 1,6 \cdot 10^2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} > 0$: la transformation est irréversible. En effet, les aliments sont mis en contact avec une atmosphère de température plus faible.

Un transfert thermique a lieu des aliments vers l'air du congélateur, et est irréversible.

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.

R1. 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.

Solution:

	EI	adiabatique isochore \rightarrow	EF
1	n_1		n_1
	P_0		P_1
	V_0		V_1
	T_0		T_1
2	n_2		n_2
	$2P_0$		$P_2 = P_1$
	V_0		V_2
	T_0		$T_2 = T_1$

À l'équilibre mécanique final, de part et d'autre de la paroi mobile, règne la même pression, donc $P_1 = P_2$.

À l'équilibre thermique final, de part et d'autre de la paroi diatherme, règne la même température, donc $T_1 = T_2$.

Le volume total de l'enceinte est constant, donc $2V_0 = V_1 + V_2$

D'après la loi des gaz parfaits à l'état initial dans le compartiment 1 : $P_0V_0 = n_1RT_0$, donc $n_1 = \frac{P_0V_0}{RT_0}$

De même, dans le compartiment 2 : $n_2 = \frac{2P_0V_0}{RT_0} = 2n_1$

À l'état final : $V_1 = \frac{n_1RT_1}{P_1} = \frac{P_0V_0T_1}{P_1T_0}$

et $V_2 = \frac{2P_0V_0T_2}{P_2T_0} = 2V_1$

Ainsi $2V_0 = 3V_1$, donc $V_1 = \frac{2}{3}V_0$ et $V_2 = \frac{4}{3}V_0$

R2. Par application du premier principe, déterminer les températures et pressions finales.

Solution:

L'application du 1^{er} principe est nécessaire pour conclure. On l'applique au système total : $\Delta U = W + Q$, avec $Q = 0$, car l'ensemble du système est calorifugé

avec $W = 0$, car l'ensemble du système est dans une enceinte indéformable.

De plus, par additivité de l'énergie interne : $\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = 0$.

Soit $n_1C_{V,m}(T_1 - T_0) + n_2C_{V,m}(T_2 - T_0) = 0$, soit $C_{V,m}(n_1 + n_2)(T_1 - T_0) = 0$, donc $T_1 = T_2 = T_0$

La loi des gaz parfaits permet d'en déduire la pression : $P_1 = \frac{P_0V_0}{T_0} \times \frac{T_1}{V_1}$, soit $P_1 = P_2 = \frac{3}{2}P_0$

R3. 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.

Solution:

— Variation d'entropie :

$$\begin{aligned} \Delta S &= \Delta S_1 + \Delta S_2 \\ &= n_1 C_{V,m} \ln \left(\frac{T_1}{T_0} \right) + n_1 R \ln \left(\frac{V_1}{V_0} \right) + n_2 C_{V,m} \ln \left(\frac{T_2}{T_0} \right) + n_2 R \ln \left(\frac{V_2}{V_0} \right) \\ &= \frac{P_0 V_0}{T_0} \ln \left(\frac{2}{3} \right) + \frac{2P_0 V_0}{T_0} \ln \left(\frac{4}{3} \right) \\ &= \frac{P_0 V_0}{T_0} \ln \left(\frac{2}{3} \times \frac{4^2}{3^2} \right) \\ &= \frac{P_0 V_0}{T_0} \ln \left(\frac{2^5}{3^3} \right) \\ &= \frac{P_0 V_0}{T_0} \ln \left(\frac{32}{27} \right) \end{aligned}$$

Soit $\Delta S = \frac{P_0 V_0}{T_0} \ln \left(\frac{32}{27} \right)$

— Entropie échangée : $S_{\text{éch}} = 0$, car l'enceinte est indéformable.

— 2^e principe appliqué au système complet : $\Delta S = S_{\text{éch}} + S_{\text{créée}}$

Ainsi : $S_{\text{créée}} = \frac{P_0 V_0}{T_0} \ln \left(\frac{32}{27} \right) > 0$

La transformation subie par le système est irréversible.

L'irréversibilité est liée au déséquilibre de pression à l'état initial au sein du système.

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.

R1. Calculer le volume V' et la température T' à l'état final.

Solution: Système : n moles d'un gaz parfait (système fermé).

EI	$\xrightarrow{\text{adiabatique réversible}}$	EF
$V = 1,0$ L		$V' = ?$
$P = 0,5$ bar		$P' = 1$ bar
$T = 298$ K		$T' = ?$

La transformation du gaz parfait est adiabatique réversible, donc on peut utiliser la loi de Laplace au

cours de cette transformation : $PV^\gamma = P'V'^\gamma$, donc $V' = V \left(\frac{P}{P'} \right)^{1/\gamma} = 0,61$ L

De même : $T^\gamma P^{1-\gamma} = T'^\gamma P'^{1-\gamma}$, soit $T' = T \left(\frac{P}{P'} \right)^{\frac{1}{\gamma}-1} = 363$ K

R2. Calculer la création d'entropie.

Solution: La transformation est réversible, donc $S_{\text{créée}} = 0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

On peut le vérifier en appliquant le 2^e principe au système : $\Delta S = S_{\text{éch}} + S_{\text{créée}}$, avec $S_{\text{éch}} = 0$ car la transformation est adiabatique.

Et en utilisant une expression de S du cours et les lois de Laplace, on trouve que $\Delta S = 0$

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

R3. Quelle est la nature de la transformation ?

Solution: La transformation ainsi étudiée est monobare à la pression P_{ext} . À l'état final le système sera à l'équilibre avec le milieu extérieur, ce qui n'est pas le cas à l'état initial puisque la pression intérieure est différente de la pression extérieure.

EI	$\xrightarrow{\text{monobare à } P_{\text{ext}}=1 \text{ bar}}$	EF
$V = 1,0 \text{ L}$		$V'' = ?$
$P = 0,5 \text{ bar}$		$P'' = P_{\text{ext}} = 1 \text{ bar}$
$T = 298 \text{ K}$		$T'' = ?$

R4. Calculer le volume V'' et la température T'' à l'état final.

Solution: Le problème a deux inconnues : T'' et V'' , il nous faut donc deux équations indépendantes.

La première provient de la loi des gaz parfaits : $P''V'' = nRT''$, soit $\frac{P''V''}{T''} = \frac{PV}{T}$, avec $P'' = 2P$, on a

$$2\frac{V''}{T''} = \frac{V}{T} \quad (1)$$

La deuxième provient de l'application du premier principe : $\Delta U = W + Q$

Le 1^{er} principe sous forme de bilan enthalpique ne peut pas être utilisé ici, car, bien que la transformation soit monobare, l'équilibre mécanique initial n'est pas réalisé (cf cadre d'application de cette version du 1^{er} principe).

La transformation étant adiabatique $Q = 0$, donc $W = \Delta U$, avec

- $W = \int_V^{V''} -P_{\text{ext}}dV = -P_{\text{ext}}(V'' - V)$, avec $P_{\text{ext}} = P'' = 2P$,
soit $W = -P''V'' + P''V = -nRT'' + 2PV$, soit $W = -nR(T'' - 2T)$

- et $\Delta U = C_v(T'' - T) = \frac{nR}{\gamma - 1}(T'' - T)$

Ainsi $\frac{nR}{\gamma - 1}(T'' - T) = -nR(T'' - 2T)$, soit $T'' - T = -(\gamma - 1)T'' + 2(\gamma - 1)T$, soit $T'' = \frac{(2\gamma - 1)}{\gamma}T$,

soit $T'' = \left(2 - \frac{1}{\gamma}\right)T = 383 \text{ K}$

On en déduit le volume : $V'' = \frac{nRT''}{P''} = \frac{nRT}{2P} \left(2 - \frac{1}{\gamma}\right)$, soit $V'' = V \left(1 - \frac{1}{2\gamma}\right) = 0,64 \text{ L}$

R5. Calculer la création d'entropie.

Solution: La création d'entropie se calcule à l'aide du deuxième principe : $\Delta S = S_{\text{éch}} + S_{\text{créée}}$, avec $S_{\text{éch}} = 0$ car la transformation est adiabatique.

Variation de l'entropie du gaz parfait : $\Delta S = \frac{nR\gamma}{\gamma - 1} \ln \left(\frac{T''}{T}\right) - nR \ln \left(\frac{P''}{P}\right)$, avec $nR = \frac{PV}{T}$

$$\text{Ainsi } S_{\text{créée}} = \Delta S = \frac{PV}{T} \left(\frac{\gamma}{\gamma-1} \ln \left(2 - \frac{1}{\gamma} \right) - \ln(2) \right) = 3,1 \cdot 10^{-2} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} > 0$$

Exercice n°7 Effet Joule

On considère un conducteur ohmique de résistance $R = 1,0 \text{ k}\Omega$, de capacité thermique $C_R = 77 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$, parcouru par un courant d'intensité constante $I = 1,0 \text{ A}$, 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 $T_0 = 50 \text{ }^\circ\text{C}$.

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

On note Δt 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.

R1. Exprimer le travail électrique reçu par le système.

Solution:

Système : { eau liquide + résistance }.

$$\begin{array}{ccc} \text{EI} & \xrightarrow[\text{monobare et monotherme}]{\text{isochore}} & \text{EF} \\ T_0 & & T_0 \end{array}$$

$$W_{\text{élec}} = RI^2 \Delta t$$

R2. Exprimer le transfert thermique reçu par le système. Interpréter le signe.

En déduire l'entropie échangée par le système.

Solution:

$$1^{\text{er}} \text{ principe : } \Delta U = W_{\text{élec}} + Q$$

Or $\Delta U = 0$ puisque la température du système n'évolue pas

Ainsi $Q = -W_{\text{élec}} = -RI^2 \Delta t < 0$: le système fournit réellement du transfert thermique au milieu extérieur.

$$\text{L'entropie échangée s'exprime alors selon : } S_{\text{éch}} = \frac{Q}{T_{\text{ext}}} = \frac{-RI^2 \Delta t}{T_{\text{ext}}}$$

R3. Exprimer l'entropie créée pendant une durée de fonctionnement Δt , en fonction de R , I , Δt et T_{ext} .

Solution:

D'après l'expression de l'entropie d'une phase condensée : $\Delta S = 0$ puisque la température du système n'évolue pas.

D'après le deuxième principe : $\Delta S = S_{\text{éch}} + S_{\text{créée}}$

$$\text{Soit } S_{\text{créée}} = -S_{\text{éch}} = \frac{RI^2 \Delta t}{T_{\text{ext}}} > 0$$

R4. Quelles sont les causes d'irréversibilité qui donnent lieu à cette entropie créée ?

Solution: Effet Joule et transferts thermiques entre deux systèmes de températures différentes.

R5. 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).

Solution: On observe bien : $T_{\text{ext}}S_{\text{créée}} = W_{\text{élec}}$

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) : $c_g = 2,09 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$

R1. Déterminer la température finale T_f du système.

	EI	$\xrightarrow{\text{transformation adiabatique et isobare}}$	EF
Solution: Système : {eau contenue dans le thermos}	$\boxed{1}$ eau (ℓ) $V_1 = 500 \text{ mL}$ m_1 $T_1 = 293 \text{ K}$		$??$ m_1 T_F
	$\boxed{2}$ eau (s) $m_2 = 32 \text{ g}$ $T_2 = 255 \text{ K}$		$??$ m_2 T_F

La pression régnant dans le thermos n'évolue pas au cours du temps si on néglige tout phénomène d'évaporation de l'eau au cours de la transformation, on peut donc considérer la transformation comme isobare.

On peut donc écrire le 1^{er} principe sous la forme d'un bilan d'enthalpie : $\Delta H = W' + Q$

Le thermos étant constitué de parois athermanes sur une durée de plusieurs heures (durée bien supérieure à la durée de la transformation), on peut en déduire que $Q = 0$.

De plus, aucune action mécanique autre que celle des forces de pression ne s'exerce, donc $W' = 0$

Ainsi $\Delta H = 0$

Faisons l'hypothèse que l'eau est entièrement liquide à l'état final.

L'enthalpie est une grandeur additive, donc $H = H_1 + H_2$, avec :

- $\Delta H_1 = m_1 c_\ell (T_F - T_1)$
- Pour calculer la variation d'enthalpie de la glace, il est nécessaire d'utiliser le fait que l'enthalpie est une fonction d'état dont la variation ne dépend pas de la transformation subie, et de se ramener à un chemin fictif ne faisant intervenir que des transformations au cours desquelles la température varie et d'autres au cours desquelles l'état change et la température reste constante.

EI	$\xrightarrow{\text{échauffement de l'eau solide}}$	A	$\xrightarrow{\text{fusion}}$	B	$\xrightarrow{\text{échauffement de l'eau liquide}}$	EF
$\boxed{2}$ eau (s) $m_2 = 32 \text{ g}$ $T_2 = 255 \text{ K}$		eau(s) m_2 $T_0 = 273 \text{ K}$		eau (ℓ) m_2 T_0		eau (ℓ) m_2 $T_F = ??$
	$m_2 c_g (T_0 - T_2)$		$m_2 \Delta h_{\text{fusion}}(T_0)$		$m_2 c_\ell (T_F - T_0)$	

Ainsi $\Delta H = m_1 c_\ell (T_F - T_1) + m_2 (c_g (T_0 - T_2) + \Delta h_{\text{fusion}}(T_0) + c_\ell (T_F - T_0)) = 0$

D'après le premier principe : $m_1 c_\ell (T_F - T_1) + m_2 (c_g (T_0 - T_2) + \Delta h_{\text{fusion}}(T_0) + c_\ell (T_F - T_0)) = 0$

Isolons T_F : $T_F = \frac{c_\ell (m_1 T_1 + m_2 T_0) - m_2 (c_g (T_0 - T_2) + \Delta h_{\text{fusion}}(T_0))}{(m_1 + m_2) c_\ell}$

Soit $T_F = \frac{m_1 T_1 + m_2 T_0 - \frac{m_2 (c_g (T_0 - T_2) + \Delta h_{\text{fusion}}(T_0))}{c_\ell}}{m_1 + m_2}$

A.N. : $T_F = 286 \text{ K} = 13 \text{ °C} > T_0$: donc l'hypothèse où toute l'eau à la fin est liquide est vérifiée.

R2. Réaliser le bilan d'entropie : exprimer et calculer ΔS (utiliser l'extensivité de l'entropie et choisir un chemin permettant le calcul) , $S_{\text{éch}}$, $S_{\text{créée}}$. Commenter le signe de $S_{\text{créée}}$.

Solution:

— L'entropie est une grandeur extensive, donc $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$, avec :

— Variation de l'entropie de l'eau liquide : $\Delta S_1 = m_1 c_\ell \ln \left(\frac{T_F}{T_1} \right)$

— Les glaçons subissent un changement d'état tout en changeant de température.

L'entropie des glaçons est une fonction d'état dont la variation ne dépend pas du chemin suivi. Réutilisons le chemin utilisé précédemment pour calculer la variation d'enthalpie.

$$\begin{aligned} \Delta S_2 &= \Delta_{EI \rightarrow A} S_2 + \Delta_{A \rightarrow B} S_2 + \Delta_{B \rightarrow EF} S_2 \\ &= m_2 c_\ell \ln \left(\frac{T_0}{T_2} \right) + m_2 \frac{\Delta_{\text{fus}} h(T_0)}{T_0} + m_2 c_g \ln \left(\frac{T_0}{T_2} \right) \end{aligned}$$

Ainsi $\Delta S = m_1 c_\ell \ln \left(\frac{T_F}{T_1} \right) + m_2 \left[c_g \ln \left(\frac{T_0}{T_2} \right) + \frac{\Delta_{\text{fus}} h(T_0)}{T_0} + c_\ell \ln \left(\frac{T_F}{T_0} \right) \right]$

— Le système est isolé thermiquement, donc l'entropie échangée est nulle.

— Le 2^e principe de la thermodynamique appliquée au système contenu dans le thermos : $\Delta S = S_{\text{éch}} + S_{\text{créée}}$

Alors $S_{\text{créée}} = m_1 c_\ell \ln \left(\frac{T_F}{T_1} \right) + m_2 \left[c_g \ln \left(\frac{T_0}{T_2} \right) + \frac{\Delta_{\text{fus}} h(T_0)}{T_0} + c_\ell \ln \left(\frac{T_F}{T_0} \right) \right] = 2,89 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} > 0$

La transformation est irréversible, à cause de la présence d'hétérogénéité de température dans le système initial. Le transfert thermique a lieu de l'eau vers le glaçon.

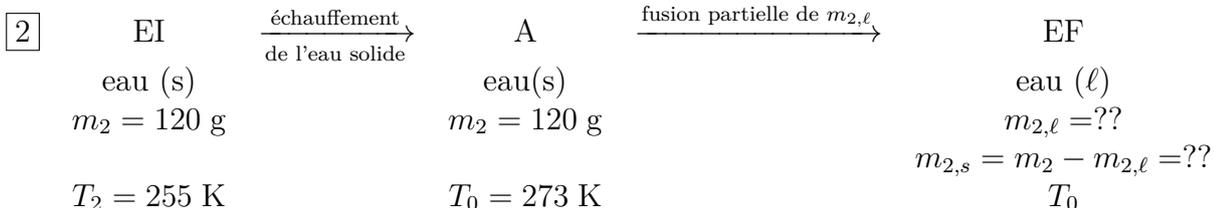
On ajoute maintenant 15 glaçons de 8 g.

R3. Réaliser à nouveau le bilan d'entropie.

Solution: Faisons l'hypothèse que le système à l'état final est un état d'équilibre liquide-solide. La température finale vaut donc la température de l'équilibre solide-liquide : $T_F = T_0$.

On utilise à nouveau le fait que l'enthalpie est une fonction d'état additive : $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$.

$$\Delta H_1 = m_1 c_\ell (T_0 - T_1)$$



$$\Delta H_2 = m_2 c_g (T_0 - T_2) + m_{2,\ell} \Delta_{\text{fus}} h(T_0)$$

Ainsi $\Delta H = m_1 c_\ell (T_0 - T_1) + m_2 c_g (T_0 - T_2) + m_{2,\ell} \Delta_{\text{fus}} h(T_0) = 0$

Ainsi $m_{2,\ell} = - \frac{m_1 c_\ell (T_0 - T_1) + m_2 c_g (T_0 - T_2)}{\Delta_{\text{fus}} h(T_0)}$

A.N. : $m_{2,\ell} = 0,111 \text{ kg} = 111 \text{ g}$

Ainsi à l'état final, l'eau est à l'équilibre liquide-solide, à la température $T_0 = 273 \text{ K}$, avec une masse d'eau liquide $m_\ell = m_1 + m_{2,\ell} = 611 \text{ g}$ et une masse d'eau solide $m_s = m_{2,s} = m_2 - m_{2,\ell} = 9,0 \text{ g}$

En suivant le même raisonnement que précédemment :

$$S_{\text{créée}} = \Delta S = m_1 c_\ell \ln \left(\frac{T_0}{T_1} \right) + m_2 c_g \ln \left(\frac{T_0}{T_2} \right) + m_{2,\ell} \frac{\Delta_{\text{fus}} h(T_0)}{T_0} = 5,6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

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

Solution: