

Second principe et machines thermiques

Prérequis

Équation d'état des gaz parfaits ($PV = nRT$). Premier principe de la thermodynamique ($\Delta U = W + Q$). Fraction molaire. Activité d'une espèce chimique (en phase gazeuse, en phase condensée). Loi de Dalton.

Constantes utiles

- constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
- conversion entre kelvins et degrés Celsius : $T (\text{K}) = \theta (\text{°C}) + 273,15$

Pour bien commencer

A.N. **Entraînement 1.1 — Compression d'un gaz parfait.** ⓁⓁⓁⓁ

On comprime un gaz parfait de capacité thermique isochore $C_V = 1,04 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ par l'apport d'un travail $W = 100 \text{ J}$. Il passe alors de $T_i = 20 \text{ °C}$ à $T_f = 25 \text{ °C}$.

La variation d'énergie interne de ce gaz parfait vérifie le premier principe $\Delta U = W + Q$ et la première loi de Joule $\Delta U = C_V \Delta T$.

Calculer le transfert thermique Q (en joules)

QCM **Entraînement 1.2 — Bataille de chiffres.** ⓁⓁⓁⓁ

On chauffe sur deux réchauds identiques de puissance $P = 1500 \text{ W}$ une masse d'eau et une même masse identique mais distincte d'huile pour les emmener de 20 °C à 70 °C . Qui chauffe le plus vite ?

- (a) l'eau ($c_{\text{eau}} = 4180 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$)
 - (b) l'huile ($c_{\text{huile}} = 2000 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$)
-

🔧 **Entraînement 1.3 — Identités thermodynamiques.** ⓁⓁⓁⓁ

On rappelle l'identité thermodynamique

$$dU = T dS - P dV.$$

a) Exprimer dH en fonction de T, V, dS et dP sachant que $H = U + PV$.

b) À l'aide de la première loi de Joule, déterminer l'expression de dU pour un gaz parfait suivant une transformation isotherme.

c) En déduire l'expression de dS pour un gaz parfait suivant une transformation isotherme en fonction de n, R, V et dV .

🍎 **Entraînement 1.4 — Variation élémentaire d'énergie interne.** 🕒🕒🕒🕒

On considère un système fermé dont l'énergie cinétique et l'énergie de pesanteur ne varient pas entre l'état initial et l'état final et qui reçoit uniquement un travail des forces de pression extérieures.

On notera P_{ext} la pression extérieure et P la pression du système.

Dans chaque cas suivant, écrire la variation élémentaire d'énergie interne donnée par le premier principe de la thermodynamique ($dU = \delta W + \delta Q$).

- a) pour une transformation adiabatique
- b) pour une transformation adiabatique et réversible
- c) pour une transformation isochore

L'entropie

🍎 **Entraînement 1.5 — Variation élémentaire d'entropie.** 🕒🕒🕒🕒

Dans chaque cas suivant, écrire la variation élémentaire d'entropie donnée par les principes de la thermodynamique.

- a) pour une transformation adiabatique
- b) pour une transformation adiabatique et réversible
- c) pour une transformation isochore


Entraînement 1.6 — 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 ΔS , 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 1.7 — Manipulation des lois de Laplace.**



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

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

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

Entraînement 1.8 — 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 ΔS ... | <input type="text"/> |
|-----------------------------------|----------------------|---|----------------------|

A.N. **Entraînement 1.9 — 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 1.10 — 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 1.11 — Un autre bilan d'entropie.



On chauffe une masse $m = 1,00 \text{ kg}$ d'eau sous une pression $P_0 = 1,00 \text{ bar}$ de $T_i = 80,0^\circ\text{C}$ à $T_f = 120,0^\circ\text{C}$.

On indique que l'eau se vaporise à $T_0 = 100^\circ\text{C}$ 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 ΔH 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 ΔS de l'eau lors de cette transformation.

.....

Entraînement 1.12 — Contact entre deux solides.



On met en contact thermique :

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

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 ΔS la variation d'entropie du système constitué des deux solides.
.....
- f) Cette transformation est-elle réversible ?
.....

Autour du rendement

Entraînement 1.13 — Machine frigorifique.



On considère une machine frigorifique fonctionnant avec une source froide de température $T_F = 4^\circ\text{C}$ et une source chaude de température $T_C = 20^\circ\text{C}$.

Elle utilise une énergie journalière $W = 17\text{ MJ}$ et présente une efficacité (ou COP) égale à 1,2.

- a) Exprimer le transfert thermique journalier Q_F avec la source froide.
.....
- b) Donner la valeur numérique de Q_F (en joules).
.....
- c) Exprimer puis calculer le transfert thermique Q_C avec la source chaude.
.....

QCM **Entraînement 1.14 — Moteur réel.**



Un moteur cyclique ditherme évoluant entre une source froide de température $T_F = 400\text{ K}$ et une source chaude de température $T_C = 650\text{ K}$ produit 500 J par cycle pour $1\,500\text{ J}$ de transfert thermique fourni.

L'efficacité de Carnot de ce moteur est $\eta_{\text{Carnot}} = 38,5\%$.

a) Calculer le transfert thermique Q_F avec la source froide.

- (a) $-1\,000\text{ J}$ (b) $1\,000\text{ J}$ (c) $2\,000\text{ J}$ (d) $-2\,000\text{ J}$

.....

b) Calculer l'efficacité η de ce moteur réel

Entraînement 1.15 — Pompe à chaleur.



On considère une pompe à chaleur fournissant un transfert thermique hebdomadaire de $3,0\text{ GJ}$ avec une efficacité (ou COP) égale à $3,0$.

a) Exprimer l'énergie hebdomadaire W nécessaire au fonctionnement de cette pompe à chaleur.

.....

b) Donner la valeur numérique de W (en joule)

.....

c) Convertir 1 kWh en joules

d) Calculer le coût annuel de fonctionnement de cette pompe à chaleur en supposant qu'elle tourne la moitié de l'année. On considèrera un prix moyen de dix-sept centimes d'euros au kilowattheure.

.....

Entraînement 1.16 — Calcul de la puissance d'un moteur.



On considère un moteur thermique évoluant entre une source froide à $T_F = 126,85^\circ\text{C}$ et une source chaude à $T_C = 326,85^\circ\text{C}$. On suppose que ce moteur suit le cycle de Carnot et qu'il libère un transfert thermique de 600 J par cycle. On indique que ce moteur tourne à un régime de $2\,000\text{ cycles/min}$ et qu'un cheval-vapeur (cv) vaut 736 W .

On rappelle que le rendement de Carnot est donné par $\eta = 1 - \frac{T_F}{T_C}$.

a) Calculer le rendement de Carnot η de ce moteur.

b) Exprimer le travail W libéré par ce moteur lors d'un cycle en fonction de Q_F et η .

.....

c) Donner la valeur numérique de ce travail W

d) Calculer la puissance de ce moteur en cv

Les dérivées partielles



Entraînement 1.17 — Calcul de dérivées partielles.



On définit coefficient de compressibilité isotherme :

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T.$$

a) Exprimer χ_T pour un gaz parfait en fonction de P

On définit le coefficient de dilatation isobare :

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

b) Exprimer α pour un gaz parfait en fonction de T

On considère Y le produit défini par

$$Y = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T.$$

c) Calculer Y pour un gaz parfait

Réponses mélangées

(c)	(b)	$x = \frac{\gamma}{(1-\gamma)}$	dS = δS_c	$\Delta S = 7,54 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$	13,4 cv	1 GJ
$dH = T dS + V dP$		20,4 MJ	(a)	$x = \gamma - 1$	$447 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$	$nR \ln(2)$
$dU = \delta W = -P dV$		$dU = 0$	$W \times \text{COP}$	$x = 1 - \gamma$	$393 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$	(b)
-295 J	(a)	1,03 bar	Non	(a)	$x = \frac{\gamma^2}{(1-\gamma)}$	$\frac{-Q_C}{\text{COP}}$
$dS = nR \frac{dV}{V}$		$\eta = 33\%$	33%	$\frac{\eta Q_F}{(1-\eta)}$	-37,4 MJ	$dU = \delta Q$
$6390 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$	$\frac{m_1 c_1 T_1 + m_2 c_2 T_2}{m_1 c_1 + m_2 c_2}$		$1,2 \times 10^3$ euros	$\frac{1}{T}$	$x = \frac{(1-\gamma)}{\gamma}$	$1,98 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$
3,6 MJ	$P_f V_f^\gamma = P_i V_i^\gamma$	$dS = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_c$	-1	$1,89 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$	Non	-94,8 J
$T_f V_f^{\gamma-1} = T_i V_i^{\gamma-1}$	$dS = 0$	$dU = \delta W = -P_{\text{ext}} dV$	$T_f^\gamma P_f^{1-\gamma} = T_i^\gamma P_i^{1-\gamma}$			361 K

► Réponses et corrigés page 8

Fiche n° 1. Second principe et machines thermiques

Réponses

- 1.1 $-94,8 \text{ J}$
- 1.2 (b)
- 1.3 a) $dH = T dS + V dP$
- 1.3 b) $dU = 0$
- 1.3 c) $dS = nR \frac{dV}{V}$
- 1.4 a) $dU = \delta W = -P_{\text{ext}} dV$
- 1.4 b) $dU = \delta W = -P dV$
- 1.4 c) $dU = \delta Q$
- 1.5 a) $dS = \delta S_c$
- 1.5 b) $dS = 0$
- 1.5 c) $dS = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_c$
- 1.6 a) $T_f V_f^{\gamma-1} = T_i V_i^{\gamma-1}$
- 1.6 b) $T_f^\gamma P_f^{1-\gamma} = T_i^\gamma P_i^{1-\gamma}$
- 1.6 c) $P_f V_f^\gamma = P_i V_i^\gamma$
- 1.7 a) $x = \gamma - 1$
- 1.7 b) $x = \frac{\gamma}{(1-\gamma)}$
- 1.7 c) $x = \frac{(1-\gamma)}{\gamma}$
- 1.7 d) $x = \frac{\gamma^2}{(1-\gamma)}$
- 1.7 e) $x = 1 - \gamma$
- 1.8 a) $1,03 \text{ bar}$
- 1.8 b) $0,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$
- 1.9 a) $1,98 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$
- 1.9 b) $1,89 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$
- 1.9 c) Non
- 1.10 $nR \ln(2)$
- 1.11 a) (a)
- 1.11 b) (b)
- 1.11 c) (c)
- 1.11 d) (a)
- 1.11 e) $6390 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$
- 1.12 a) $393 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$
- 1.12 b) $447 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$
- 1.12 c) $\frac{m_1 c_1 T_1 + m_2 c_2 T_2}{m_1 c_1 + m_2 c_2}$
- 1.12 d) 361 K
- 1.12 e) $\Delta S = 7,54 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$
- 1.12 f) Non
- 1.13 a) $W \times \text{COP}$
- 1.13 b) $20,4 \text{ MJ}$
- 1.13 c) $-37,4 \text{ MJ}$
- 1.14 a) (a)
- 1.14 b) $\eta = 33\%$
- 1.15 a) $\frac{-Q_C}{\text{COP}}$
- 1.15 b) 1 GJ
- 1.15 c) $3,6 \text{ MJ}$
- 1.15 d) $1,2 \times 10^3 \text{ euros}$
- 1.16 a) 33%
- 1.16 b) $\frac{\eta Q_F}{(1-\eta)}$

1.16 c) $\boxed{-295 \text{ J}}$
 1.16 d) $\boxed{13,4 \text{ cv}}$
 1.17 a) $\boxed{\frac{1}{P}}$

1.17 b) $\boxed{\frac{1}{T}}$
 1.17 c) $\boxed{-1}$

Corrigés

1.1 Le premier principe donne $\Delta U = W + Q$ donc $Q = \Delta U - W$. De plus, la première loi de Joule donne :

$$\Delta U = C_V \Delta T = C_V (T_f - T_i).$$

Finalement, on a $Q = C_V (T_f - T_i) - W = 1,04 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \times (298 \text{ K} - 293 \text{ K}) - 100 \text{ J} = -94,8 \text{ J}$.

1.2 On effectue un bilan d'énergie à l'aide du premier principe. La variation élémentaire d'énergie interne du liquide est :

$$dU = mc \times dT \quad \text{soit, en puissance,} \quad P = \frac{dU}{dt} = mc \frac{dT}{dt},$$

où P est la puissance de chauffe apportée. En supposant cette puissance constante, il vient $\Delta t = \frac{mc \Delta T}{P}$.

On a donc

$$\frac{\Delta t_{\text{eau}}}{\Delta t_{\text{huile}}} = \frac{c_{\text{eau}}}{c_{\text{huile}}} = \frac{4180 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}}{2000 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}} = 2,09 > 1.$$

L'huile chauffe plus de deux fois plus vite.

1.3 a) Par définition, on a $H = U + PV$. Ainsi, on a $dH = dU + P dV + V dP$. On en déduit :

$$dH = T dS - P dV + P dV + V dP = T dS + V dP.$$

1.3 b) Le gaz parfait suit la première loi de Joule : son énergie interne ne dépend que de la température. Ainsi, pour une transformation isotherme, on a $dU = 0$.

1.3 c) On a $dU = 0$. Ainsi, la première identité thermodynamique devient :

$$0 = T dS - P dV.$$

On en déduit $T dS = P dV$. Ainsi, grâce à l'équation d'état $PV = nRT$, on en déduit

$$dS = \frac{P}{T} dV = nR \frac{dV}{V}.$$

1.6 a) Utilisons la relation $\Delta S = 0$ qui fait intervenir les volumes et les températures : on a

$$\Delta S = 0 = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) + nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) \quad \text{donc} \quad \frac{nR}{\gamma - 1} \left[\ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) + (\gamma - 1) \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) \right] = 0.$$

En utilisant les propriétés de la fonction logarithme, on obtient :

$$\Delta S = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln\left[\left(\frac{T_f}{T_i}\right) \left(\frac{V_f}{V_i}\right)^{\gamma - 1} \right].$$

On en déduit $\frac{T_f}{T_i} \left(\frac{V_f}{V_i}\right)^{\gamma - 1} = 1$ c'est-à-dire $T_f V_f^{\gamma - 1} = T_i V_i^{\gamma - 1}$.

1.6 b) On procède de la même manière à partir de l'expression qui fait intervenir les températures et les pressions. On a

$$\Delta S = \frac{nR\gamma}{\gamma-1} \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) - nR \ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right) = 0 = \frac{nR}{\gamma-1} \left[\gamma \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) - (\gamma-1) \ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right) \right].$$

En utilisant les propriétés de la fonction logarithme, on obtient

$$\frac{nR}{\gamma-1} \ln \left[\left(\frac{T_f}{T_i}\right)^\gamma \left(\frac{P_f}{P_i}\right)^{1-\gamma} \right] = 0.$$

On aboutit à

$$\left(\frac{T_f}{T_i}\right)^\gamma \left(\frac{P_f}{P_i}\right)^{1-\gamma} = 1 \quad \text{c'est-à-dire} \quad T_f^\gamma P_f^{1-\gamma} = T_i^\gamma P_i^{1-\gamma}.$$

1.6 c) Utilisons l'expression qui fait intervenir les pressions et les volumes : on a

$$\Delta S = 0 = \frac{nR}{\gamma-1} \ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right) + \frac{nR\gamma}{\gamma-1} \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) = \frac{nR}{\gamma-1} \left[\ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right) + \gamma \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) \right].$$

En simplifiant, on trouve

$$\frac{nR}{\gamma-1} \ln \left[\left(\frac{P_f}{P_i}\right) \left(\frac{V_f}{V_i}\right)^\gamma \right] = 0.$$

Finalement, on aboutit à

$$\left(\frac{P_f}{P_i}\right) \left(\frac{V_f}{V_i}\right)^\gamma = 1 \quad \text{c'est-à-dire} \quad P_f V_f^\gamma = P_i V_i^\gamma.$$

1.7 a) On a $PV^\gamma = C^{\text{te}}$. Avec l'équation d'état du gaz parfait, on obtient

$$\frac{nRT}{V} V^\gamma = C^{\text{te}} \quad \text{et donc} \quad TV^{\gamma-1} = \frac{C^{\text{te}}}{nR} = C^{\text{te}}.$$

1.8 a) On travaille sur un gaz parfait de manière isochore. Ainsi, on a

$$\frac{V}{nR} = C^{\text{te}} = \frac{T}{P} = \frac{T_i}{P_i} = \frac{T_f}{P_f}.$$

On en déduit

$$P_f = \frac{T_f}{T_i} P_i = \frac{(130^\circ\text{C} + 273)}{(120^\circ\text{C} + 273)} \times 1.$$

Finalement, on trouve $P_f = 1,03$ bar.

1.8 b) On a $dH = T dS + V dP$. Ainsi, on a

$$dS = \frac{dH}{T} - nR \frac{dP}{P}.$$

En intégrant cette relation, on obtient :

$$\Delta S = C_P \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) - nR \ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right) = \frac{5}{2} nR \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) - nR \ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right).$$

Comme $PV = nRT$, on a $\frac{T_f}{T_i} = \frac{P_f}{P_i}$ et donc $\Delta S = \frac{3}{2} nR \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right)$.

L'application numérique donne $\Delta S = 0,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$.

1.9 a) On a $S_e = \frac{1,00 \text{ mol} \times 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}{1,4 - 1} \ln\left(\frac{550 \text{ K}}{500 \text{ K}}\right) = 1,98 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$.

1.9 b) Le premier principe s'écrit : $\Delta U = \underbrace{W}_{=0} + Q$.

Le gaz étant supposé parfait, la première loi de Joule s'applique : on a $\Delta U = C_v \Delta T$.

De plus, sa capacité thermique satisfait la relation de Mayer : on a $C_p - C_v = nR$ donc $C_v = \frac{nR}{\gamma - 1}$ par définition du coefficient adiabatique $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$.

Par conséquent, l'entropie échangée s'exprime :

$$S_e = \frac{\Delta U}{T_0} = \frac{\frac{nR}{\gamma-1}(T_f - T_i)}{T_0}.$$

L'application numérique donne

$$S_e = \frac{1,00 \text{ mol} \times 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}{1,4 - 1} \frac{(550 \text{ K} - 500 \text{ K})}{550 \text{ K}} = 1,89 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

1.9 c) Le second principe s'écrit $\Delta S = S_e + S_c$. L'entropie créée au cours de la transformation étudiée vaut $S_c = \Delta S - S_e = 1,98 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} - 1,89 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 0,09 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$. Puisque $S_c > 0$, on peut conclure que la transformation n'est pas réversible.

1.10 La détente étant isoénergétique, on a $\Delta U = 0 = W + Q$. Comme il s'agit d'une détente dans le vide, on a $W = 0$ et ainsi $Q = 0$: cette détente brutale et rapide est adiabatique. Le second principe s'écrit :

$$\Delta S = \underbrace{\frac{Q}{T_0}}_{=0} + S_c.$$

De plus, la détente du gaz parfait étant isoénergétique, on a $T_i = T_f$ (en utilisant la première loi de Joule). Ainsi, on peut écrire $\Delta S = nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$. Finalement, on a $S_c = nR \ln(2)$.

1.11 a) L'expression comporte trois termes : la variation d'enthalpie liée au changement de température de l'eau à l'état liquide, la variation d'enthalpie liée à la vaporisation de l'eau et enfin la variation d'enthalpie liée au changement de température de l'eau à l'état gazeux. Le premier terme décrit la variation de température de l'eau à l'état liquide, qui est chauffée de T_2 à T_1 (car la différence $T_1 - T_2$ correspond au bilan entre l'état final et l'état initial), autrement dit de $T_2 = T_i$ (température initiale) à $T_1 = T_0$ (changement d'état). Le résultat est cohérent car $T_0 - T_i > 0$: la variation d'entropie est positive, ce qui est cohérent avec une transformation de type chauffage.

1.11 b) Voir corrigé précédent.

1.11 c) Le troisième terme décrit la variation de température de l'eau à l'état gazeux, qui est chauffée de T_4 à T_3 (car la différence $T_4 - T_3$ correspond au bilan entre l'état final et l'état initial), autrement dit de $T_4 = T_0$ (changement d'état) à $T_3 = T_f$ (température finale). Le résultat est cohérent car $T_f - T_0 > 0$ et donc la variation d'entropie est positive, ce qui est cohérent avec une transformation de type chauffage.

1.11 d) Voir corrigé précédent.

1.11 e) De manière analogue à l'expression de la variation d'enthalpie fournie par l'énoncé, la variation d'entropie s'exprime en trois termes. Après intégration entre l'état initial et l'état final, on obtient :

$$\Delta S = mc_{\text{eau}} \ln\left(\frac{T_0}{T_i}\right) + m \frac{\Delta_{\text{vap}} H^\circ}{T_0} + mc_{P,\text{vapeur}} \ln\left(\frac{T_f}{T_0}\right).$$

L'application numérique donne

$$\begin{aligned} \Delta S &= 1,00 \text{ kg} \times 4180 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1} \times \ln\left(\frac{373 \text{ K}}{353 \text{ K}}\right) + 1,00 \text{ kg} \times \frac{2257 \text{ kJkg}^{-1}}{373 \text{ K}} \\ &\quad + 1,00 \text{ kg} \times 2010 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1} \times \ln\left(\frac{393 \text{ K}}{373 \text{ K}}\right) \\ &= 6390 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}. \end{aligned}$$

1.12 a) La capacité thermique molaire est C_m qu'on peut exprimer en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. La capacité thermique massique c est donnée par $c = \frac{C_m}{M}$. L'application numérique pour le cuivre donne $c_1 = 393 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$.

1.12 b) De même, en utilisant $c = \frac{C_m}{M}$, l'application numérique pour le fer donne $c_2 = 447 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$.

1.12 c) Les phases condensées sont de volume constant donc $W = 0$, et le système est supposé isolé donc $Q = 0$. L'application du premier principe au système donne $\Delta U = 0$. L'additivité de l'énergie interne permet d'écrire :

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = 0.$$

On a donc

$$m_1 c_1 (T_f - T_1) + m_2 c_2 (T_f - T_2) = 0.$$

On isole T_f pour obtenir

$$T_f = \frac{m_1 c_1 T_1 + m_2 c_2 T_2}{m_1 c_1 + m_2 c_2}.$$

1.12 d) L'application numérique donne $T_f = 361 \text{ K}$.

1.12 e) Pour une phase condensée, on a $C_V = C_P = C_m$ et $dU = dH = mc dT$. Ainsi, on a $dS = \frac{mc dT}{T}$.

Par additivité de l'entropie, puis par intégration, on peut écrire que la variation d'entropie du système est :

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = m_1 c_1 \ln\left(\frac{T_f}{T_1}\right) + m_2 c_2 \ln\left(\frac{T_f}{T_2}\right).$$

L'application numérique donne $\Delta S = 7,54 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$.

1.12 f) Appliquons le second principe sur le système formé par l'ensemble des deux solides : on a

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} + S_c = S_c,$$

où l'entropie d'échange $\int \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} = 0$ car le système est isolé ; il n'échange donc pas de transfert thermique avec l'extérieur.

Par conséquent, l'entropie créée vaut $S_c = \Delta S = 7,49 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} > 0$. Cette valeur est strictement positive : ainsi, la transformation est irréversible.

1.13 a) L'efficacité d'une machine frigorifique (ou COP) est : $\text{COP} = \frac{Q_F}{W}$. Ainsi, on a $Q_F = W \times \text{COP}$.

1.13 b) L'application numérique donne $Q_F = 20,4 \text{ MJ}$.

Attention pour une machine frigorifique, on a $Q_F > 0$, $Q_C < 0$ et $W > 0$.

1.13 c) Sur un cycle, on a $\Delta U = W + Q_C + Q_F = 0$. Donc, $Q_C = -W - Q_F$.

L'application numérique donne $Q_C = -37,4 \text{ MJ}$.

1.14 a) Le premier principe sur le cycle donne $\Delta U = W + Q_C + Q_F = 0$. Ainsi, on a $Q_F = -W - Q_C$.

Attention, il faut bien identifier que pour un moteur $W = -500 \text{ J}$ et $Q_C = 1500 \text{ J}$.

L'application numérique donne $Q_F = -1000 \text{ J}$.

1.14 b) L'efficacité du moteur est $\eta = \frac{-W}{Q_C}$ avec ici $W = -500 \text{ J}$ et $Q_C = 1500 \text{ J}$. On arrive à $\eta = 33\%$.

Il est important d'identifier le signe des transferts ici.

1.15 a) L'efficacité d'une pompe à chaleur (ou COP) est : $\text{COP} = \frac{-Q_C}{W}$. Ainsi, $W = \frac{-Q_C}{\text{COP}}$.

1.15 b) L'application numérique donne $W = \frac{-Q_C}{\text{COP}} = \frac{-(-3 \text{ GJ})}{3} = 1 \text{ GJ}$.

Attention, pour une pompe à chaleur, on a $Q_F > 0$, $Q_C < 0$ et $W > 0$.

1.15 c) On a $1 \text{ kWh} = 1000 \text{ Wh} = 1000 \text{ W} \times 3600 \text{ s} = 3,6 \text{ MJ}$.

1.15 d) La pompe utilise une énergie $W = 1 \text{ GJ}$ par semaine, soit $1 \times 10^9 / (3,6 \times 10^6) \text{ kWh}$. En multipliant par le coût de 0,17 centime du kilowattheure et en considérant la moitié des 52 semaines annuelles, on obtient un coût annuel de

$$\frac{1 \times 10^9}{3,6 \times 10^6} \times 0,17 \text{ euros} \times \frac{52}{2} = 1228 \text{ euros} = 1,2 \times 10^3 \text{ euros}$$

(en prenant le bon nombre de chiffres significatifs).

1.16 a) Le rendement de Carnot d'un moteur cyclique ditherme est donné par $\eta = 1 - \frac{T_F}{T_C}$. Après avoir converti les températures en kelvins en ajoutant 273,15, on trouve $\eta = 33\%$.

1.16 b) Pour un moteur, on a $\eta = \frac{-W}{Q_C}$. Or, sur un cycle, on a $\Delta U = W + Q_C + Q_F = 0$. Ainsi, on a :

$$\eta = \frac{-W}{-W - Q_F} \quad \text{et donc} \quad W = \frac{\eta Q_F}{1 - \eta}$$

1.16 c) Il faut identifier que, pour un moteur, on a $Q_F < 0$ soit ici $Q_F = -600 \text{ J}$.

L'application numérique donne : $W = \frac{0,33 \times (-600 \text{ J})}{1 - 0,33} = -295 \text{ J}$.

Si on considère que $\eta = 1/3$, on trouve $W = -300 \text{ J}$.

1.16 d) Le moteur fournit 295 J par cycle à un régime de 2000 cycles par minute. La puissance P est donc :

$$P = \frac{295 \text{ J} \times 2\,000 \text{ cycles} \cdot \text{min}^{-1}}{60 \text{ s} \cdot \text{min}^{-1}} = 9\,833 \text{ W}.$$

En utilisant que $1 \text{ cv} = 736 \text{ W}$, on obtient $P = 13,4 \text{ cv}$.

Si on considère que $W = -300 \text{ J}$, on trouve $P = 13,5 \text{ cv}$.

.....

1.17 a) Pour un gaz parfait, on a l'équation d'état $PV = nRT$, ainsi $V = \frac{nRT}{P}$.

On dérive par rapport à P à T constant ; on obtient

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{-nRT}{P^2} \quad \text{et donc} \quad \chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{nRT}{VP^2}.$$

En utilisant à nouveau l'équation d'état $PV = nRT$, il vient alors $\chi_T = \frac{1}{P}$.

.....

1.17 b) Pour un gaz parfait, on a l'équation d'état $PV = nRT$, ainsi $V = \frac{nRT}{P}$.

On dérive par rapport à T à P constant ; on obtient

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{nR}{P} \quad \text{et donc} \quad \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{nR}{PV}.$$

En utilisant à nouveau l'équation d'état $PV = nRT$, il vient alors $\alpha = \frac{1}{T}$.

.....

1.17 c) On utilise l'équation d'état $PV = nRT$ pour isoler la variable à dériver. Après calcul, on obtient :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{nR}{P}, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = \frac{V}{nR} \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{nRT}{V^2}.$$

On arrive alors à $Y = -1$.

.....