

# TD 24 – Second principe, correction

## 1. Poisson bouilli

(a) Premier principe enthalpique, par exemple, car phase condensée idéale.

Ni travail utile, ni  $E_c$ , ni  $E_p$  :  $\Delta H = Q$ , donc  $Q = m c (T_C - T_F) = 189 \text{ kJ}$ , la température finale étant bien sûr celle du thermostat.

(b) Le poisson est en contact avec un thermostat : la transformation est donc monotherme et

$$S_{\text{éch}} = \frac{Q}{T_C} = 514 \text{ J/K}$$

(c)  $C$  étant indépendante de la température, on a

$$\Delta S = C \Delta \ln T : \Delta S = m c \ln \frac{T_C}{T_F} = 589 \text{ J/K}$$

(d) Second principe :  $\Delta S = S_{\text{éch}} + S_{\text{créée}}$ , donc

$$S_{\text{créée}} = \Delta S - S_{\text{éch}} = 75,4 \text{ J/K}$$

Elle est strictement positive : la transformation est donc irréversible (et bien sûr permise par le second principe).

(e)

(a') et (c') : d'après leur expression, il y a simplement échange des températures  $T_C$  et  $T_F = 5^\circ\text{C}$ , leurs valeurs sont donc les opposées des précédentes.

(b') : c'est différent maintenant :

$S'_{\text{éch}} = \frac{Q'}{T_F} = -680 \text{ J/K}$  et  $S'_{\text{créée}} = +90,9 \text{ J/K}$  : transformation encore permise et irréversible, et davantage que la transformation « inverse » (qui n'est donc pas le film à l'envers).

```
1 m=500 #g
2 c=4.2 #J/g.K
3 Tc=95 #°C
4 Tf=5
5 # Qa
6 Q=m*c*(Tc-Tf)
7 # Qb
8 zero=273 #J vers échelle kelvin
9 TcK=zero+Tc
10 TfK=zero+Tf
11 Sech=Q/TcK
12 # Qc
13 from math import *
14 DeltaS=m*c*log(TcK/TfK)
15 # Qd
16 Scre=DeltaS-Sech
17 # Qe
18 Q=-Q
19 DeltaS=-DeltaS
20 Sech=Q/TfK
21 Scre=DeltaS-Sech
```

## 2. Isobare infiniment lente du gaz parfait

1. La transformation étant isobare, le premier principe enthalpique s'applique :

$$dH + dE_c + dE_p = \delta Q + \delta W_U$$

Le piston se déplaçant très lentement, il n'y a pas d'énergie cinétique.

Il n'y a pas non de travail autre que celui de pression (inclus dans  $H$ ), et pas d'énergie potentielle en jeu :  $dH = \delta Q$

Pour un gaz parfait, on a toujours  $dH = C_p dT$  : on en déduit que  $\delta Q = \frac{\gamma n R}{\gamma - 1} dT$

On sait que  $S_{\text{éch}} = \int \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}}$ , mais ici c'est infiniment lent : la température change tout le temps (c'est une isobare, pas une isotherme...) mais elle est uniforme dans le GP.

On en déduit  $S_{\text{éch}} = \frac{\gamma n R}{\gamma - 1} \int \frac{dT}{T}$ , donc, de façon évidente  $S_{\text{éch}} = \frac{\gamma n R}{\gamma - 1} \ln \frac{T_B}{T_A}$ .

Conservation de  $n$  (loi des GP) :  $n = \frac{P_0 V_B}{R T_B} = \frac{P_0 V_A}{R T_A}$ .

On en tire  $\frac{T_B}{T_A} = \frac{V_B}{V_A} = k$ , puis  $S_{\text{éch}} = \frac{\gamma n R}{\gamma - 1} \ln k$ , négative donc, puisque  $k < 1$  et  $\gamma > 1$ .

2.  $\Delta S = C_V \Delta(\ln PV^\gamma)$  :  $\Delta S = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln \frac{V_B^\gamma}{V_A^\gamma}$ , donc  $\Delta S = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln \left( \frac{V_B}{V_A} \right)^\gamma$  et finalement

$$\Delta S = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln k^\gamma = \frac{\gamma n R}{\gamma - 1} \ln k$$

3. On retrouve la même expression :  $S_{\text{créée}} = \Delta S - S_{\text{éch}} = 0$ .

Comme on pouvait s'y attendre (transformation infiniment lente d'un gaz sans réaction chimique induite), la transformation est **réversible** : rien ne permet de savoir si le film des événements a été passé à l'endroit ou à l'envers.

### 3. Deux méthodes de vaporisation

a) Le changement d'état est complet :  $\Delta S = m \frac{L_{\text{vap}}}{T_1} = 6,05 \text{ kJ/K}$  (car  $T_1 = 373 \text{ K}$ ).

Attention : non massique pour l'entropie, massique pour l'enthalpie de changement d'état.

Le premier principe enthalpique (car isobare) donne  $\Delta H = Q = m L_{\text{vap}} = 2257 \text{ kJ}$ , et comme l'eau est en contact avec un thermostat,  $S_{\text{éch}} = \frac{Q}{T_1} = 6,05 \text{ kJ/K}$ .

On en déduit  $S_{\text{créée}} = \Delta S - S_{\text{éch}} = 0$  : transformation **réversible**.

b) Les états initial et final sont les mêmes :  $\Delta H$  et  $\Delta S$  n'ont pas changé.

En revanche, l'expérience **n'est pas du tout isobare** : elle est **monobare** à  $P_{\text{ext}} = 0$ , mais telle que  $P_i = P_f = 1,013 \text{ bar} = P_0$ , pression du changement d'état à  $100^\circ\text{C}$ , qui est **différente** de  $P_{\text{ext}} = 0$ .

L'application du premier principe enthalpique est alors interdite, il faut revenir au premier principe général.

$$\Delta U + \Delta E_C + \Delta E_p = Q + W_{\text{pr}} + W_U$$

Il n'y a pas d'Ep, il y a de l'Ec pendant la transformation, mais ni au début ni à la fin, pas de travail utile, et pas de travail de pression (cf. Joule – Gay-Lussac).

Donc  $Q = \Delta U$ .

**Attention** à  $\Delta U$ , ce n'est pas un gaz parfait, mais un corps pur en changement d'état :

$\Delta U = \Delta H - \Delta(PV)$ , avec  $P$  qui est indéfinie pendant la transformation, mais vaut  $P_0$  au début et à la fin :  $Q = m L_{\text{vap}} - P_0(V_f - V_i) = 2083 \text{ kJ}$  ( $V_i \ll V_f$ , et attention à la conversion bar  $\rightarrow$  pascals = uSI, donc second terme en J).

On est toujours en contact avec un thermostat : transformation monotherme, donc

$$S_{\text{éch}} = \frac{Q}{T_1} = 5,58 \text{ kJ/K}.$$

On obtient donc  $S_{\text{créée}} = \Delta S - S_{\text{éch}} = 467 \text{ J/K}$  : transformation logiquement **irréversible**, car détente dans le vide (le film à l'envers serait un regroupement spontané de l'eau dans un volume plus petit qu'au départ, avec condensation totale et apparition de vide).

## 4. Adiabatiques réversibles du GP dans Clapeyron

On procède à une différenciation logarithmique pour l'adiabatique :  $\frac{dP}{P} + \gamma \frac{dV}{V} = 0$ , ce qui donne

$$\frac{dP}{dV} = -\gamma \frac{P}{V}, \text{ puisque l'abscisse est } V \text{ et l'ordonnée est } P.$$

Appliqué au point A, on a  $\frac{dP}{dV} = -\gamma \frac{P_A}{V_A}$  pour les adiabatiques réversibles.

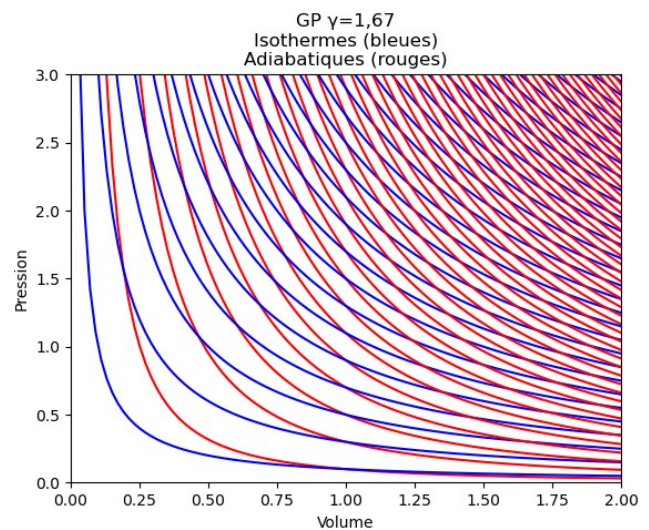
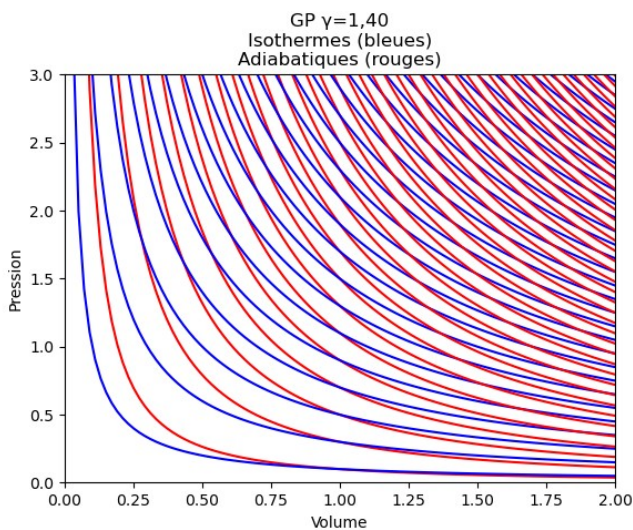
Pour l'isotherme, le calcul est le même en remplaçant  $\gamma$  par 1, ce qui donne  $\frac{dP}{dV} = -\frac{P_A}{V_A}$ .

Les deux pentes sont **négatives**, mais celle de l'adiabatique est toujours plus grande en valeur absolue ( $\gamma$  fois plus grande) : les adiabatiques réversibles décroissent plus vite que les isothermes.

Elles coupent donc les isothermes (qui, elles, sont « emboîtées » les unes dans les autres de la température la plus basse à la plus élevée).

Cette allure est logique : une compression adiabatique réversible nécessite un travail positif, sans transfert thermique, donc l'énergie interne augmente, donc T augmente.

Inversement, T diminue lors d'une détente adiabatique réversible.



## 5. Adiabatique monobare du gaz parfait

a) Premier principe général : la pression initiale n'est pas la pression du pressostat.

$$\Delta U + \Delta E_c + \Delta E_p = Q + W_{pr} + W_U$$

Termes habituellement nuls toujours nuls, et adiabatique donc  $Q=0$ , mais avec  $W_{pr} = -P_1 \Delta V$ , car la transformation est monobare.

Pour un gaz parfait, l'expression de  $\Delta U$  est toujours la même, quelle que soit la transformation.

On a donc  $\frac{nR}{\gamma-1} \Delta T = -P_1 \Delta V$  :  $nR(T_1 - T_0) = (1-\gamma)P_1(V_1 - V_0)$ , avec la conservation de la

quantité :  $P_1 V_1 = nRT_1$  et  $P_0 V_0 = nRT_0$  :  $nR(T_1 - T_0) = (1-\gamma)(nRT_1 - \frac{P_1}{P_0} P_0 V_0)$ , puis

$$T_1 - T_0 = (1-\gamma)(T_1 - x T_0) : (1 - (1-\gamma)) T_1 = T_0 - x(1-\gamma) T_0.$$

On retrouve bien l'expression demandée.

b) Rapport des deux lois des gaz parfaits :  $x \frac{V_1}{V_0} = \frac{T_1}{T_0}$

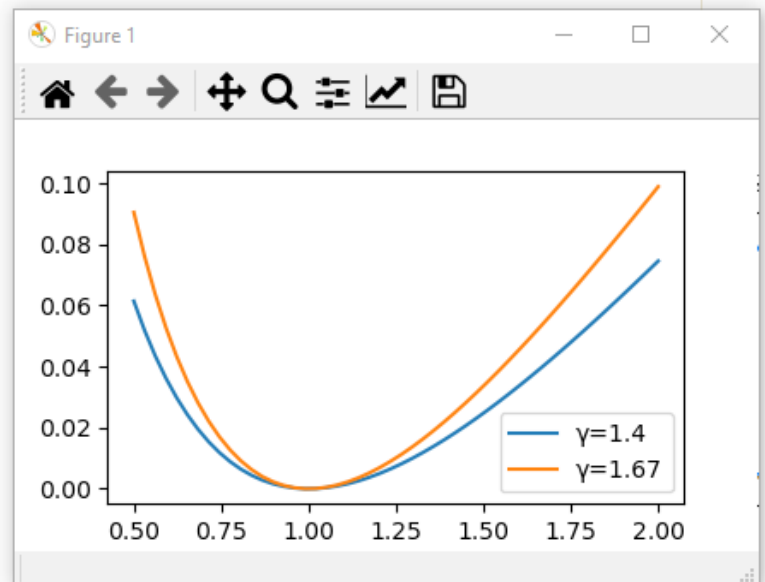
c) La transformation étant adiabatique, l'entropie échangée est nulle, et la variation d'entropie coïncide donc avec l'entropie créée.

$$\Delta S = S_c = C_v \ln \left[ \left( \frac{P_1}{P_0} \right) \left( \frac{V_1}{V_0} \right)^\gamma \right] : \frac{S_c}{C_v} = \ln \left[ x \left( \frac{1}{\gamma x} [1 + (\gamma - 1)x] \right)^\gamma \right] = \ln x - \gamma \ln \gamma - \gamma \ln x + \gamma \ln [1 + (\gamma - 1)x]$$

```

1 from math import *
2 import numpy as np
3 import pylab as pl
4
5 g=1.4
6 X=np.linspace(0.5,2)
7
8 def ScsurCv(x):
9     return np.log(x)-g*log(g)-g*np.log(x)+g*np.log(1+(g-1)*x)
10
11 Y=ScsurCv(X)
12 pl.plot(X,Y,label="γ="+str(g))
13
14 g=1.67
15 Y=ScsurCv(X)
16 pl.plot(X,Y,label="γ="+str(g))
17
18 pl.legend()
19 pl.show()

```



donc irréversible pour tout  $x$ , sauf quand  $x=1$  auquel cas il ne se passe rien, mais avec une entropie créée en  $O((x-1)^2)$ , donc d'ordre 2.

## 6. Étude d'un cycle

- (a) La pente de l'adiabatique réversible est plus importante (en valeur absolue) que celle de l'isotherme : on a donc  $P_C > P_A$ .

On connaît  $P_A, T_A$  et  $T_B$ .

On peut en déduire  $P_B$  avec l

a loi de Laplace :  $P_B V_B^\gamma = P_A V_A^\gamma$  soit en utilisant l'équation

d'état  $V = \frac{nRT}{P}$  :  $P_B^{1-\gamma} T_B^\gamma = P_A^{1-\gamma} T_A^\gamma \Leftrightarrow P_B^{1-\gamma} = P_A^{1-\gamma} \left(\frac{T_A}{T_B}\right)^\gamma$  donc

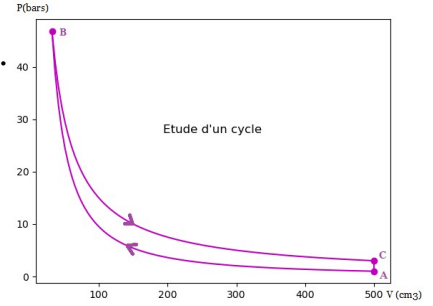
$$P_B = P_A \left(\frac{T_A}{T_B}\right)^{\frac{\gamma}{1-\gamma}} = P_A \left(\frac{T_B}{T_A}\right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} = 47 \text{ bar, en élevant l'expression ci-dessus à la}$$

puissance  $1/(1-\gamma)$ . Attention :  $\gamma$  non entier : « racine  $\gamma$ -ième » est interdite (maths).

On réinjecte dans la loi de Laplace  $V_B^\gamma = V_A^\gamma \frac{P_A}{P_B}$  soit  $V_B = V_A \left(\frac{P_A}{P_B}\right)^{\frac{1}{\gamma}} = V_A \left(\frac{P_B}{P_A}\right)^{-\frac{1}{\gamma}} = 32 \text{ cm}^3$ .

La transformation  $B \rightarrow C$  est isotherme donc  $P_C V_C = P_B V_B$ , et puisque  $C \rightarrow A$  est isochore,

on a  $V_C = V_A$  donc  $P_C = P_B \frac{V_B}{V_A} = 3,0 \text{ bar}$



- (b)  $A \rightarrow B$  est une isentropique :  $\Delta S_{AB} = 0$

$B \rightarrow C$  : On a  $\Delta S_{BC} = C_V \ln \frac{P_C V_C^\gamma}{P_B V_B^\gamma}$  avec  $C_V = \frac{nR}{\gamma-1} = \frac{1}{\gamma-1} \frac{P_A V_A}{T_A}$  soit

$$C_V = \frac{1}{1,4-1} \frac{1 \text{ bar} \times 500 \text{ cm}^3}{100 \text{ K}} \text{ qu'il faut convertir pour obtenir des joules au numérateur :}$$

$$C_V = \frac{1}{1,4-1} \frac{10^5 \text{ Pa} \times 500 \cdot (10^{-2} \text{ m})^3}{100 \text{ K}} = 1,25 \text{ J/K.}$$

$$\Delta S_{BC} = C_V \ln \left\{ \frac{P_C}{P_B} \left(\frac{V_A}{V_B}\right)^\gamma \right\} = 1,25 \text{ J/K} \cdot \ln \left\{ \frac{3,0 \text{ bar}}{47 \text{ bar}} \left(\frac{500 \text{ cm}^3}{32 \text{ cm}^3}\right)^{1,4} \right\} \text{ qu'il est inutile de convertir}$$

(rapports) :  $\Delta S_{BC} = 1,4 \text{ J/K.}$

$$C \rightarrow A : \Delta S_{CA} = C_V \ln \frac{P_A V_A^\gamma}{P_C V_C^\gamma} = C_V \ln \frac{P_A}{P_C} = -C_V \ln \frac{P_C}{P_A} \text{ soit } \Delta S_{CA} = -1,4 \text{ J/K}$$

On trouve pour le cycle entier  $\Delta S = 0$  ce qui est normal puisque  $S$  est une fonction d'état.

- (c)  $A \rightarrow B$  :  $S_{e,AB} = S_{c,AB} = 0$  car adiabatique et réversible.

$B \rightarrow C$  : la détente est réversible donc  $S_{e,BC} = 0$ . D'après le second principe  $S_{e,BC} = \Delta S_{BC}$  soit  $S_{e,BC} = 1,4 \text{ J/K.}$

$C \rightarrow A$  : la transformation est monotherme donc  $S_{e,CA} = \frac{Q_{CA}}{T_A}$  ; elle est aussi isochore sans

travail utile donc  $W_{CA} = 0$ . D'après le premier principe  $\Delta U_{CA} = Q_{CA}$  donc

$$S_{e,CA} = \frac{C_V (T_A - T_C)}{T_A} \text{ avec } T_C = T_B \text{ isotherme) donc } S_{e,CA} = C_V \left(1 - \frac{T_B}{T_A}\right) ; S_{e,CA} = -2,5 \text{ J/K.}$$

On en déduit avec le second principe  $S_{c,CA} = \Delta S_{CA} - S_{e,CA} = (-1,4 \text{ J/K}) - (-2,5 \text{ J/K})$  soit  $S_{c,CA} = +1,1 \text{ J/K}$  qui est positif (transformation irréversible).

En faisant le bilan sur le cycle, on trouve  $S_e = -1,1 \text{ J/K}$  et  $S_c = +1,1 \text{ J/K.}$

## 7. Contact entre deux solides identiques

(a) Premier principe enthalpique (on suppose l'ensemble calorifugé) :  $T_F = \frac{T_1 + T_2}{2}$

(b) Entropie échangée nulle.

$\Delta S_1 = C \ln \frac{T_F}{T_1}$ ,  $\Delta S_2 = C \ln \frac{T_F}{T_2}$  donc  $\Delta S = S_c = C \ln \frac{T_F^2}{T_1 T_2} = C \ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{4 T_1 T_2}$ , qui est toujours positive, puisque  $\frac{(T_1 + T_2)^2}{4 T_1 T_2} > 1 \Leftrightarrow (T_1^2 + 2 T_1 T_2 + T_2^2) - 4 T_1 T_2 > 0 \Leftrightarrow (T_1 - T_2)^2 > 0$

(c) On a trouvé pour le système 1 :  $\Delta S_1 = C \ln \frac{T_F}{T_1} = C \ln \frac{T_2 + T_1}{2 T_1}$  et  $Q_1 = \frac{1}{2} C (T_2 - T_1)$  et la

transformation est monotherme donc  $S_{e,1} = \frac{Q_1}{T_F}$  soit  $S_{e,1} = C \frac{T_2 - T_1}{T_2 + T_1}$ .

On en déduit  $S_{c,1} = \Delta S_1 - S_{e,1}$  soit  $S_{c,1} = C \left[ \ln \frac{T_2 + T_1}{2 T_1} - \frac{T_2 - T_1}{T_2 + T_1} \right]$ .

Pour le système 2 :  $\Delta S_2 = C \ln \frac{T_F}{T_2} = C \ln \frac{T_2 + T_1}{2 T_2}$  et  $Q_2 = -\frac{1}{2} C (T_2 - T_1)$  soit  $S_{e,2} = -C \frac{T_2 - T_1}{T_2 + T_1}$ .

On obtient  $S_{c,2} = C \left[ \ln \frac{T_2 + T_1}{2 T_2} + \frac{T_2 - T_1}{T_2 + T_1} \right]$

(d) Faisons la différence  $D = \frac{1}{C} (S_{c,2} - S_{c,1})$  pour

comparer :  $D = \ln \frac{T_1}{T_2} + 2 \frac{T_2 - T_1}{T_2 + T_1}$  soit

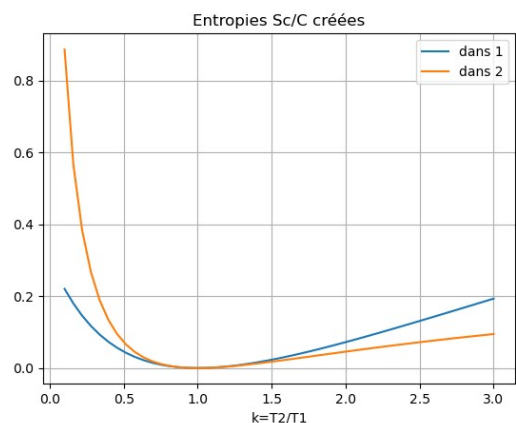
$D = f(k) = \ln \frac{1}{k} + 2 \frac{k-1}{k+1} = 2 \frac{k-1}{k+1} - \ln k$ .

Pour  $k=1$ , on a  $f(k)=0$ , mais le signe n'est pas évident : dérivons

$f'(k) = 2 \frac{k+1 - (k-1)}{(k+1)^2} - \frac{1}{k} = \frac{4}{(k+1)^2} - \frac{1}{k}$  soit

$f'(k) = \frac{4k - (k+1)^2}{k(k+1)^2} = -\frac{(k-1)^2}{k(k+1)^2} < 0$ .

On en déduit que  $D < 0$  donc  $S_{c,1} > S_{c,2}$  : la création d'entropie est maximale dans le corps qui se réchauffe.



## 8. Diagramme (T,S)

1. On sait que  $S = S_0 + C_V \ln \frac{P V^\gamma}{P_0 V_0^\gamma}$ , dans le cas du GP : dans le cas d'une isochore, les volumes se simplifient et on peut remplacer le rapport des pressions par celui des températures avec la loi des GP.

$S = S_0 + C_V \ln \frac{T}{T_0}$ .  $T$  étant l'ordonnée et  $S$  l'abscisse, il faut inverser l'équation :  $T = T_0 \exp\left(\frac{S - S_0}{C_V}\right)$ , qui est donc une exponentielle croissante.

2. Dans le cas d'une isobare, on trouve  $S = S_0 + C_V \ln \frac{V^\gamma}{V_0^\gamma} = S_0 + C_P \ln \frac{V}{V_0}$ , puisque  $C_P = \gamma C_V$ . Le

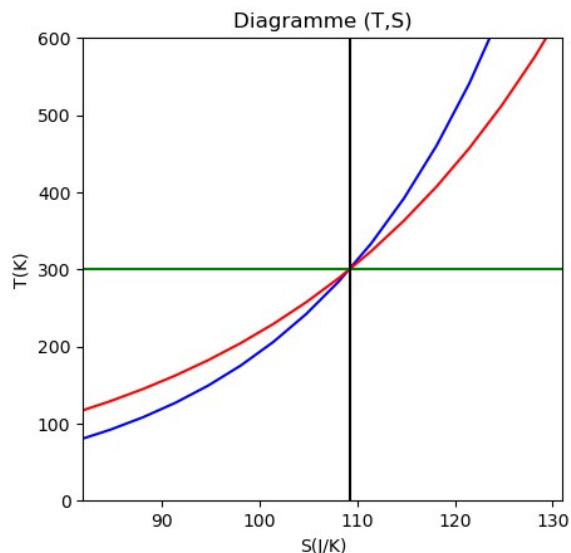
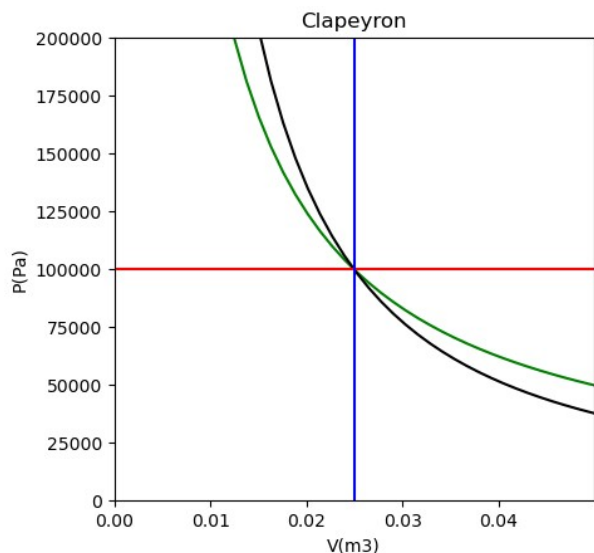
rapport des volumes en isobare est encore égal au rapport des températures, on va donc obtenir

: c'est encore une exponentielle croissante, mais qui croit moins vite que

l'isochore.

3&4. On a pris pour le tracé informatique 1 mol de  $N_2$ , à 1 bar et 300K dans l'état A – l'entropie massique a été lue sur un diagramme thermodynamique du diazote...

En diagramme (T,S), les isothermes sont par définition des droites horizontales, et les adiabatiques réversibles, donc isentropiques, sont des droites verticales.



```

1 import numpy as np
2 import pylab as pl
3
4 R=8.314
5 n = 1
6 P0=1e5 #Pa
7 T0=300 #K
8 gam=1.40
9
10 V0=n*R*T0/P0 #m3
11
12 Cv=n*R/(gam-1)
13 Cp=gam*Cv
14
15 s0=3.9 #kJ/kg.K pour N2 à 1bar et 300K : lu sur un diagramme
16 m=28
17 S0=m*s0
18
19 # Clapeyron
20 V=np.linspace(0.5*V0,3*V0)
21 Pt=P0*V0/V # isoT
22 Pad=P0*(V0/V)**gam # isoS
23
24 pl.subplot("121")
25 pl.plot(V,Pt,'g-') # isoT
26 pl.plot(V,Pad,'k-') # isoS
27 pl.plot([0,V[-1]],[P0,P0],'r-') # isoP
28 pl.plot([V0,V0],[0,2*P0],'b-') # isoV
29 pl.xlabel("V(m3)")
30 pl.ylabel("P(Pa)")
31 pl.ylim((0,2*P0))
32 pl.xlim((0,2*V0))
33 pl.title("Clapeyron")
34
35 # (T,S)
36 S=np.linspace(0.5*S0,2*S0)
37 Tv=T0*np.exp((S-S0)/Cv) # isoV
38 Tp=T0*np.exp((S-S0)/Cp) # isoP
39 pl.subplot("122")
40 pl.plot(S,Tv,'b-') # isoV
41 pl.plot(S,Tp,'r-') # isoP
42 pl.plot([0,S[-1]],[T0,T0],'g-') # isoT
43 pl.plot([S0,S0],[0,2*T0],'k-') # isoS
44
45 pl.xlabel("S(J/K)")
46 pl.ylabel("T(K)")
47 pl.ylim((0,2*T0))
48 pl.xlim((0.75*S0,1.2*S0))
49 pl.title("Diagramme (T,S)")
50 pl.show()

```



## 9. Détente adiabatique réversible de l'eau bouillante

1. Début du palier de changement d'état : sur la courbe d'ébullition donc.
2. Quelque part sur le nouveau palier, situé en-dessous du précédent...
3. C'est une adiabatique réversible, donc une isentropique : l'entropie ne change pas pendant la transfo, donc l'entropie massique non plus, on a donc  $s_B = s_1 = 1,307 \text{ kJ/K.kg}$  (donc  $S_B = 1,307 \text{ kJ/K}$ ).

On connaît l'entropie massique de l'eau liquide à cette nouvelle température : c'est  $s_0$ .

On peut donc appliquer l'expression donnant la variation d'entropie massique sur un

changement isobare partiel, soit, puisque le titre en vapeur initial est nul :  $\Delta s_{\text{vap}}(T_0) = x_V \frac{L_0}{T_0}$ ,

c'est-à-dire  $x_V = \frac{T_0}{L_0}(s_1 - s_0) = 2,50\%$ .

On a donc une masse de vapeur  $m = 25,0 \text{ g}$ , donc une quantité ( $M = 18 \text{ g/mol}$ ) égale à

$n = 1,39 \text{ mol}$ , donc  $V_v = \frac{nRT_0}{P_0} = 0,0692 \text{ m}^3 = 69,2 \text{ L}$ .

(Il reste  $x_L = 97,50\%$  de liquide, donc une masse de  $975 \text{ g}$ , qui occupe à peu près  $0,975 \text{ L}$  : on voit que, malgré le très faible titre en vapeur, elle occupe la grande majorité du volume du système)