

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 : ΔH et ΔS 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°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 ΔU , 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.

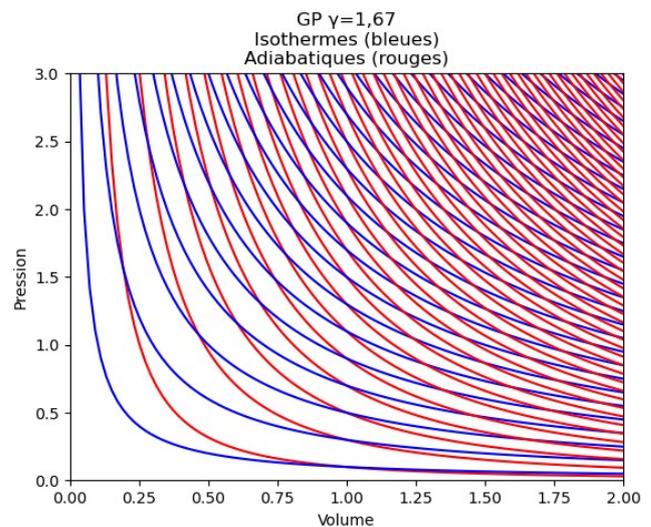
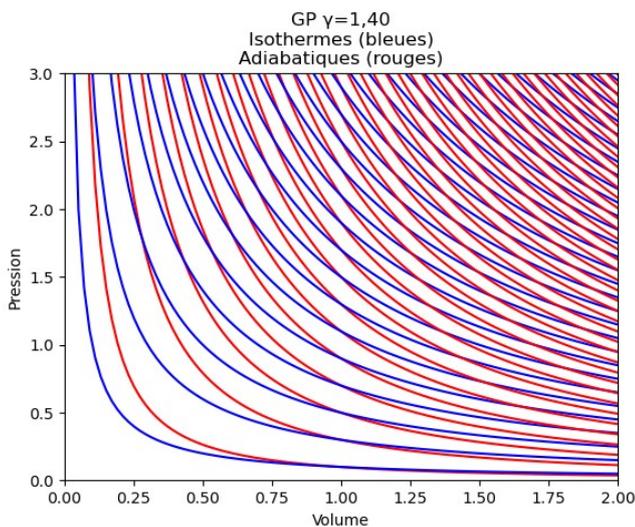
Pour l'isotherme, le calcul est le même en remplaçant γ par 1, ce qui donne $\frac{dP}{dV} = -\frac{P_A}{V_A}$.

Les deux pentes sont **négatives**, mais celle de l'adiabatique est toujours plus grande en valeur absolue (γ 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 ΔU 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 : $x \frac{V_1}{V_0} = \frac{T_1}{T_0}$

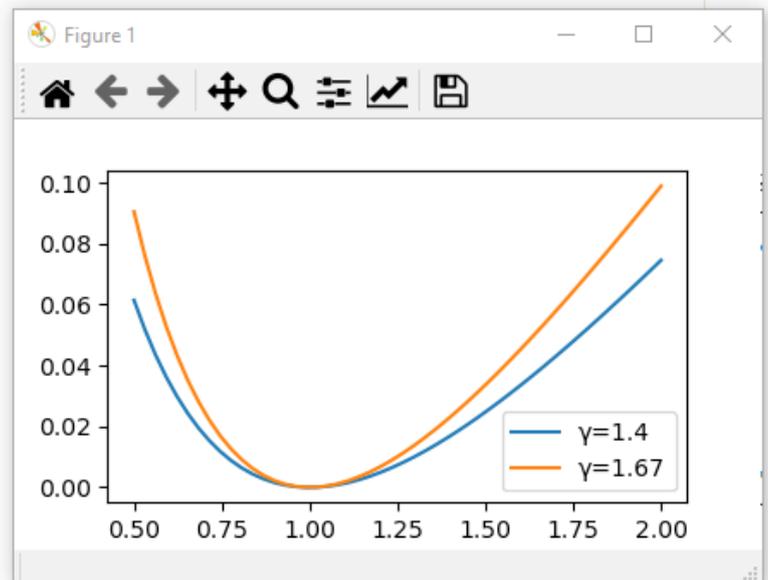
c) La transformation étant adiabatique, l'entropie échangée est nulle, et la variation d'entropie coïncide donc avec l'entropie créée.

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

```

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

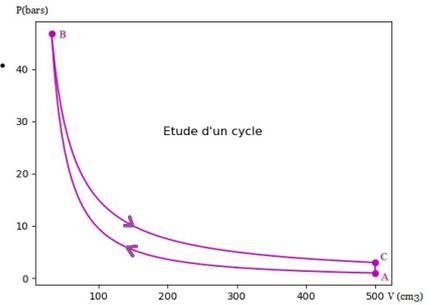
$$P_B = P_A \left(\frac{T_A}{T_B}\right)^{\frac{\gamma}{1-\gamma}} = P_A \left(\frac{T_B}{T_A}\right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} = 47 \text{ bar, en élevant l'expression ci-dessus à la}$$

puissance $1/(1-\gamma)$. Attention : γ non entier : « racine γ -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

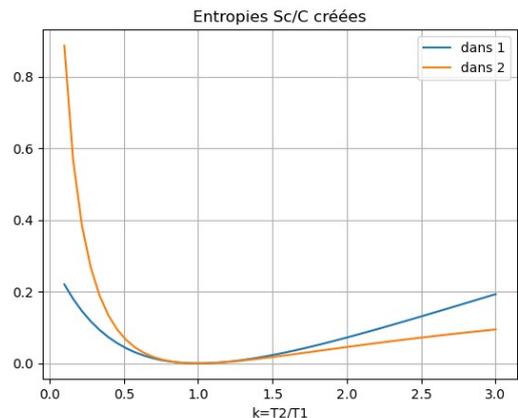
$D = f(k) = \ln \frac{1}{k} + 2 \frac{k-1}{k+1} = 2 \frac{k-1}{k+1} - \ln k$.

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

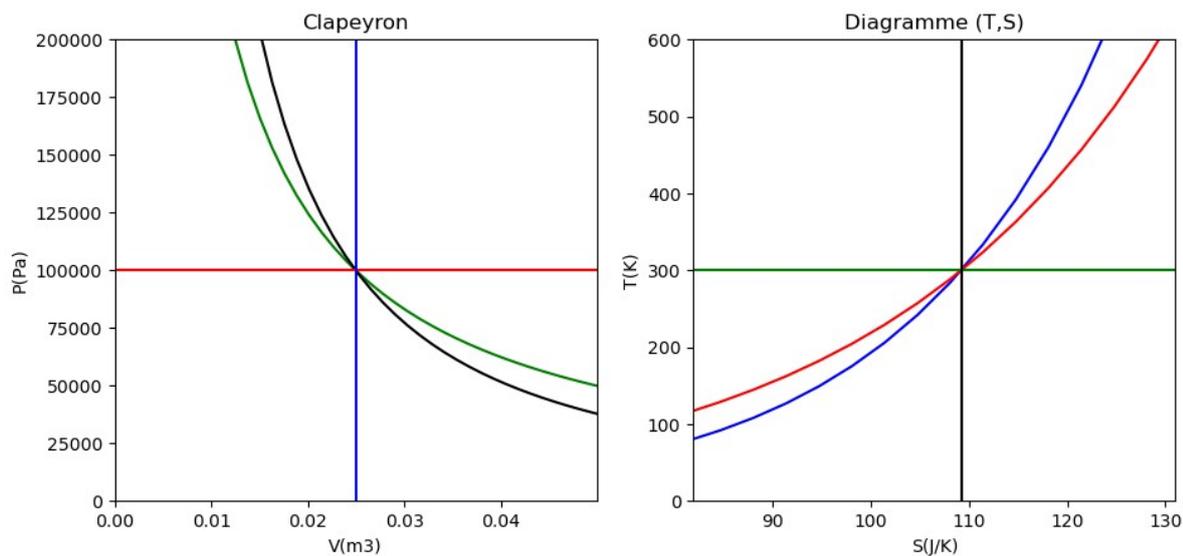
rapport des volumes en isobare est encore égal au rapport des températures, on va donc obtenir

: 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 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)