

# TD21 : Deuxième principe de la thermodynamique. Bilans d'entropie

CAPACITÉS TRAVAILLÉES :

- ▷ Définir un système fermé et établir pour ce système un bilan entropique : TLB1, ex1,3,5
- ▷ Relier la création d'entropie à une ou plusieurs causes physiques de l'irréversibilité : TLB1,2,3,4,5, ex1,2,3,5
- ▷ Analyser le cas particulier d'un système en évolution adiabatique : TLB1,3,4,5, ex1
- ▷ Utiliser l'expression fournie de la fonction d'état entropie : TLB1,3,4,5,6, ex1,2,3
- ▷ Exploiter l'extensivité de l'entropie : TLB3,4
- ▷ Citer et utiliser la loi de Laplace après avoir rappelé ses conditions d'application : TLB7, ex1
- ▷ Citer et utiliser la relation entre les variations d'entropie et d'enthalpie associées à une transition de phase :  $\Delta h_{12}(T) = T\Delta s_{12}(T)$  : ex2,4

## 1 Questions de cours

**QC1** : Deuxième principe de la thermodynamique.

**QC2** : Loi de Laplace.

**QC3** : Causes d'irréversibilité.

## 2 Tester les bases

**TLB1 : Détente de Joule-Gay-Lussac**

On considère un dispositif constitué de deux compartiments (1) et (2) qui communiquent par un robinet. Ceux-ci ont même volume et sont rigides :  $V_1 = V_2 = V = 1,0L$ . Ils sont supposés parfaitement calorifugés.

On prendra  $R = 8,314J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$  comme valeur de la constante des gaz parfaits.

À l'instant initial, le compartiment (1) contient  $n = 42$  mmol de gaz en équilibre à la température  $T_0 = 290$  K, à la pression  $P_0 = 1013$  hPa, et le vide est fait dans le compartiment (2). On ouvre le robinet, le gaz se répartit dans les deux compartiments et atteint un nouvel état d'équilibre thermodynamique ; la température est alors la même dans les deux compartiments. Cette température est notée  $T_f$ , et la pression finale  $P_f$ .

1. Évaluer le travail des forces de pression lors de la détente.
2. Évaluer la variation d'énergie interne au cours de la détente.

Dans les questions qui suivent, le gaz est modélisé par un gaz parfait monoatomique.

3. Rappeler l'expression de l'énergie interne d'un gaz parfait monoatomique en fonction de  $n$ ,  $R$  et  $T$ .

4. En déduire  $T_f$  puis  $P_f$  (expressions littérales et applications numériques).

La variation d'entropie d'un gaz parfait au cours d'une transformation réversible s'écrit :  $\Delta S = C_V \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$ .

5. Quelle propriété de l'entropie explique que la formule ci-dessus reste valable pour une transformation irréversible ?

6. Déterminer l'entropie créée  $S_{\text{créée}}$  au cours de cette transformation. Commenter.

**TLB2 : Diffusion thermique**

On considère deux milieux  $S_1$  et  $S_2$  de températures  $T_1$  et  $T_2$  respectivement, de capacité thermique très élevée, si bien que leur température ne varie pas lors de l'échange thermique qui a lieu entre eux au niveau de leur interface commune : le régime est stationnaire.

Le système considéré correspond à l'interface entre ces milieux : une petite couche matérielle dont l'une des faces est à la température  $T_1$  et l'autre à la température  $T_2$ .

C'est à travers ces faces qu'un transfert thermique a lieu, qui fait transiter l'énergie thermique  $Q_t$  sur la durée considérée. Pour fixer les idées, on suppose que sur la face 1,  $Q_1 = +Q_t$  tandis que sur la face 2,  $Q_2 = -Q_t$ .

1. Exprimer l'entropie d'échange en fonction de  $T_1$ ,  $T_2$  et  $Q_t$ .
2. Évaluer la variation d'entropie du système.
3. En déduire l'expression de l'entropie créée. Commenter.
4. Identifier la cause d'irréversibilité dans cette situation et expliquer à quelle condition la production d'entropie est minimale lors d'une telle transformation.

### TLB3 : Thermalisation de deux corps

Deux corps solides identiques, de capacité thermique  $C$ , sont initialement à des températures différentes  $T_1$  et  $T_2$  respectivement. On les met en contact de telle sorte qu'un échange thermique isobare ait lieu entre eux, l'ensemble étant isolé de l'extérieur.

On rappelle que l'entropie d'une phase condensée incompressible et indilatable a pour expression  $S = C \ln(T) + \text{cste}$ .

1. Quelle est la température finale de chaque corps ?
2. Exprimer la variation d'entropie de chacun, puis de l'ensemble. Commenter.

### TLB4 : Effet Joule

Un conducteur de résistance  $R = 20,0 \Omega$  plonge dans un volume  $V = 100 \text{ mL}$  d'eau. Il est parcouru par un courant d'intensité  $I = 1,00 \text{ A}$  pendant la durée  $\Delta t = 10,0 \text{ s}$ . L'ensemble forme le système ( $\Sigma$ ) de température initiale  $T_0 = 20^\circ \text{C}$ . L'énergie électrique dissipée dans la résistance est le travail électrique  $W_{\text{elec}}$  reçu par ( $\Sigma$ ).

Données :

- ▷ Capacité thermique de la résistance :  $C_R = 8,0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$  ;
- ▷ Capacité thermique massique de l'eau liquide :  $c_{\text{liq}} = 4,18 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$  ;
- ▷ L'entropie d'une phase condensée indilatable et incompressible est de la forme  $S = \ln\left(\frac{T}{T_{\text{ref}}}\right) + S_{\text{ref}}$ .

1. La température de l'ensemble est maintenue constante à  $T_0$ , par contact avec un thermostat. Déterminer la variation d'entropie de ( $\Sigma$ ), ainsi que l'entropie créée. Que dire alors du signe d'une résistance ?
2. Le même courant passe dans le même conducteur pendant la même durée  $\Delta t$ , mais cette fois ( $\Sigma$ ) est supposé isolé thermiquement (parois athermanes). Calculer la variation d'entropie et l'entropie créée.
3. Identifier la cause de l'irréversibilité dans ces deux situations.

### TLB5 : Détente d'un gaz

Une mole de dioxygène, considéré comme un gaz parfait, se trouve à la pression  $P = 2P_0$  et à la température  $T = 280 \text{ K}$ . On fait subir une brusque détente dans l'atmosphère de pression supposée constante  $P_0 = 1,0 \text{ bar}$ .

1. Par quel(s) qualificatif(s), parmi les suivants, peut-on qualifier la transformation que subit ce système ?
  - a. Réversible.
  - b. Irréversible.
  - c. Isotherme.
  - d. Adiabatique.

e. Isobare.

f. Isochore.

2. Déterminer la température  $T'$  atteinte par le gaz à la fin de la détente.

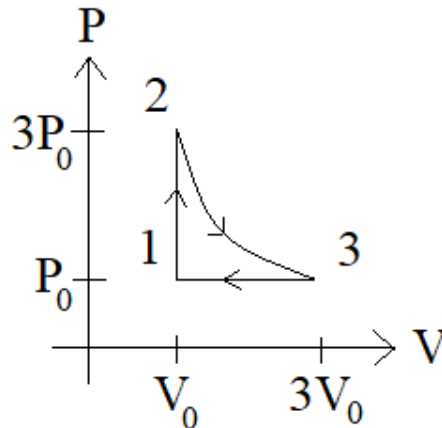
On donne l'expression de l'entropie du gaz :

$$S(T, P) = S(T_0, P_0) + C_p \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - nR \ln\left(\frac{P}{P_0}\right).$$

3. Déterminer la variation d'entropie du gaz lors de la détente. Commenter. On rappelle que  $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ .

### TLB6 : cycle d'un gaz parfait

Une mole de gaz parfait monoatomique subit les transformations représentées en coordonnées de Watt ci-dessous :



1. Préciser la nature de chaque transformation 1-2, 2-3 et 3-1 et la température de chaque état (on précise que le lieu suivi par 2-3 est l'hyperbole  $PV = 3P_0V_0$ ).

2. Exprimer la variation d'entropie du gaz au cours de chaque transformation.

3. Déterminer de deux manières différentes la variation d'entropie du gaz au cours du cycle.

Donnée :

> entropie du gaz parfait :  $S(T, P) = S(T_0, P_0) + C_p \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - nR \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)$  ou  $S(T, V) = S(T_0, V_0) + C_V \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + nR \ln\left(\frac{V}{V_0}\right)$ .

### TLB7 : Pentes dans un diagramme de Clapeyron

Dans le diagramme de Clapeyron d'un gaz parfait, que peut-on dire des pentes de l'isotherme et de l'isentropique qui passent en un même point ?

## 3 Exercices

### Exercice 1 : Entrée d'air dans une bouteille

Une bouteille rigide de volume  $V_1$  possède des parois calorifugées, et elle est fermée par un bouchon également calorifugé. Initialement, elle a été complètement vidée grâce à une pompe à vide. L'air qui l'entoure est à la pression  $P_0$  et à la température  $T_0$  ; on le considère comme un gaz parfait de coefficient isentropique de Laplace  $\gamma$ . On enlève le bouchon et la bouteille se remplit très rapidement d'air ; dès que l'air n'entre plus, on rebouche la bouteille. On notera  $V_0$  le volume occupé initialement par l'air qui est entré dans la bouteille.

1. Préciser le système étudié et schématiser la situation dans l'état initial et l'état final.
2. Déterminer la température finale de l'air dans la bouteille, notée  $T_1$ . Commenter.
3. Déterminer l'entropie créée. Commenter.
4. Identifier la cause d'irréversibilité.

Donnée :

▷ entropie d'un gaz parfait :  $S = \frac{nR}{\gamma-1} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + nR \ln\left(\frac{V}{V_0}\right)$ .

### Exercice 2 : Surfusion de l'eau

Une masse  $m = 20,0$  g d'eau liquide très pure a été refroidie très lentement à la température  $T_1 = 261$ K. Cet état (eau surfondue) dans lequel l'eau est encore à l'état liquide malgré une température inférieure à 273K est qualifié de **métastable** : la moindre perturbation (choc, introduction d'une poussière, etc.) conduit à une solidification très rapide du liquide.

On conduit dans cet exercice l'étude de ce phénomène de **surfusion**. On suppose que toutes les transformations de l'eau ont lieu à pression atmosphérique  $P = 1,01$  bar.

1. Déterminer la masse de glace  $m_g$  obtenue ainsi que que la température finale  $T_2$ . On pourra faire une hypothèse sur l'état final et la valider par une application numérique.
2. Calculer l'entropie créée au cours de la transformation. Commenter.

Données :

- ▷ enthalpie massique de fusion de la glace :  $\Delta_{\text{fus}}h = 3,35 \times 10^2$  kJ·kg<sup>-1</sup> à 0°C ;
- ▷ capacité thermique massique de l'eau liquide :  $c_l = 4,18$  kJ·K<sup>-1</sup>·kg<sup>-1</sup> ;
- ▷ capacité thermique massique de la glace :  $c_s = 2,06$  kJ·K<sup>-1</sup>·kg<sup>-1</sup> ;
- ▷ masse molaire de l'eau :  $M = 18$  g·mol<sup>-1</sup> ;
- ▷ entropie d'un solide :  $S = C_V \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + \text{cste}$ .

### Exercice 3 : Un pneu qui se dégonfle

Un pneu crevé se dégonfle très lentement, si bien que le système {air initialement contenu dans le pneu} et le milieu extérieur sont supposés en équilibre thermique à chaque instant.

Données :

- Pour le milieu extérieur : température ambiante  $T_{\text{amb}} = 293$ K et pression atmosphérique  $P_{\text{atm}} = 1,0 \times 10^5$ Pa ;
- Pour le système à l'état initial : quantité de matière  $n_i$ , pression  $P_i = 10$  bar et volume  $V_i = 5,3 \times 10^{-3}$  m<sup>3</sup> ;
- Variation d'entropie d'une quantité de matière  $n$  de gaz parfait entre deux états d'équilibre thermodynamique :  $\Delta S = C_V \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) + nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$ .

1. Calculer, à l'état final, la pression  $P_f$ , la température  $T_f$  et le volume  $V_f$  du système.
2. Calculer la variation d'entropie  $\Delta S$  du système engendrée par cette transformation.

3. Calculer l'entropie créée  $S_{\text{créée}}$  au sein du système par cette transformation. Commenter.

#### Exercice 4 : Composition finale d'un système

Une enceinte de volume  $V = 1,00\text{L}$ , initialement vide, est maintenue à température constante  $T_0 = 373\text{K}$ . Un expérimentateur y introduit une masse  $m = 1,00\text{g}$  d'eau liquide à la température  $T_0 = 373\text{K}$ .

##### Données :

- Pression de vapeur saturante de l'eau à  $T_0$  :  $P_{\text{sat}}(T_0) = 1,01\text{ bar}$  ;
- Enthalpie massique de vaporisation de l'eau liquide :  $\Delta_{\text{vap}}h = 2,25\text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$  ;
- Constante des gaz parfaits :  $R = 8,314\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  ;
- Masse molaire de l'eau :  $M = 18\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  ;
- Masse volumique de l'eau liquide :  $\rho = 1,00\text{ kg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

1. La vapeur d'eau est assimilée à un gaz parfait. Déterminer la composition finale du système.
2. Calculer la variation d'entropie au cours de cette transformation.
3. Reprendre les questions précédentes en prenant  $m = 5,00 \times 10^{-1}\text{ g}$ .

#### Exercice 5 : Notion de résistance thermique (vers la TSI2)

On considère un cylindre solide homogène, de longueur  $L$  et de section  $S$ , dont les deux extrémités sont maintenues à des températures constantes  $T_1$  et  $T_2$ . La paroi, de forme cylindrique, est calorifugée.

Après un régime transitoire que nous ne considérerons pas ici, la température des divers points du cylindre tend vers une valeur qui ne varie plus au cours du temps : le régime est stationnaire.

On constate alors expérimentalement que la puissance thermique qui transite de la face à la température  $T_1$  vers la face à la température  $T_2$  s'écrit :

$$P_{\text{th}} = \frac{T_1 - T_2}{R_{\text{th}}},$$

où  $R_{\text{th}}$  est appelée **résistance thermique** du cylindre.

On raisonne sur le système thermodynamique constitué du cylindre solide, sur une durée  $\Delta t$  une fois le régime stationnaire établi.

1. Déterminer la variation d'entropie du système au cours de cet intervalle de temps.
2. Exprimer le terme d'échange  $S_{\text{éch}}$  en fonction de  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $P_{\text{th}}$  et  $\Delta t$ .
3. En déduire l'entropie créée par unité de temps, puis le signe de la résistance thermique. Commenter.
4. Par une analogie avec la loi d'Ohm que vous explicitez, justifier l'appellation de "résistance thermique".
5. Par analyse dimensionnelle, déterminer l'unité de la résistance thermique.

