



# Principes de la thermodynamique

## Rappels de cours

### Exercice 1 : Cycle de Lenoir



- ▷ Gaz parfait ;
- ▷ Premier principe.

1 La description du cycle donne le volume et la pression au point ③ :

$$V_3 = 2V_1 \quad \text{et} \quad P_3 = P_1.$$

et comme le système est fermé on en déduit

$$T_3 = \frac{P_3 V_3}{n_0 R} = \frac{P_1 \cdot 2V_1}{n_0 R} = 2T_1.$$

La description indique  $V_2 = V_1$  et  $T_2 = T_3 = 2T_1$ . La pression  $P_2$  se déduit ensuite de l'équation d'état,

$$P_2 = \frac{n_0 R T_2}{V_2} = \frac{V_1 T_2}{V_2 T_1} P_1 = \frac{T_3}{T_1} P_1 = 2P_1.$$

On en conclut finalement :

$$\left\{ \begin{array}{l} P_2 = 2P_1 \\ V_2 = V_1 \\ T_2 = 2T_1 \end{array} \right. \quad \text{et} \quad \left\{ \begin{array}{l} P_3 = P_1 \\ V_3 = 2V_1 \\ T_3 = 2T_1 \end{array} \right.$$

*Il n'est pas toujours possible de déterminer aussi simplement les coordonnées des points du cycle. Il est parfois nécessaire de faire intervenir également le premier principe et/ou les lois de Laplace, en particulier lorsque les transformations sont adiabatiques.*

2 D'après l'équation d'état des gaz parfait, pour une transformation du mélange isotherme à la température  $T = T_0 = \text{cte}$ ,

$$PV = n_0 R T_0 \quad \text{d'où} \quad P = \frac{n_0 R T_0}{V} = \frac{\text{cte}}{V}.$$

Une isotherme d'un gaz parfait dans le diagramme de Watt est donc une hyperbole. Le cycle est représenté figure 1.

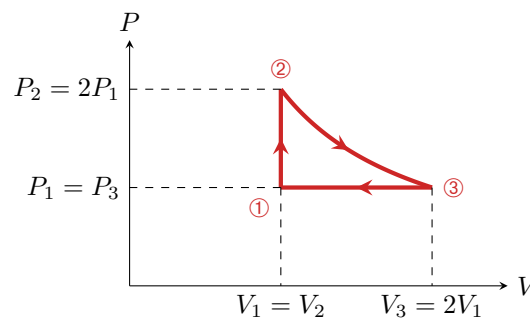


Figure 1 – Représentation du cycle de Lenoir dans le diagramme de Watt.

3 Procédons à un bilan d'énergie interne au cours de l'étape 1-2,

$$\Delta U \underset{\text{1er P}}{=} Q_{\text{expl}} + \underbrace{0}_{\text{iso-V}} \underset{\text{GP}}{=} \frac{n_0 R}{\gamma - 1} (T_2 - T_1) \quad \text{soit} \quad Q_{\text{expl}} = \frac{n_0 R}{\gamma - 1} (2T_1 - T_1) = \frac{n_0 R}{\gamma - 1} T_1$$

et en réutilisant l'équation d'état d'un gaz parfait

$$Q_{\text{expl}} = \frac{P_1 V_1}{\gamma - 1}.$$

#### 4 Rappel de cours :



Le travail reçu par un gaz lors d'une transformation infinitésimale s'écrit  $\delta W_P = -P_{\text{ext}} dV$ , avec  $P_{\text{ext}}$  la pression apparente exercée sur le gaz par son environnement extérieur et  $dV$  la variation infinitésimale de volume.

🔴🔴🔴 **Attention !** La signification de  $P_{\text{ext}}$  recèle de multiples pièges ! En particulier, ce n'est pas toujours, loin de là, la pression atmosphérique.

- ▷ D'après le principe des actions réciproques appliquée aux parois mobiles du système, elle est toujours égale à la pression du système lui-même ... mais ce n'est pas forcément la bonne façon de l'exprimer !
- ▷ En effet, lorsque la transformation est brutale le système est complètement hors équilibre donc sa pression n'est pas uniforme, donc mal définie, donc incalculable. Il faut alors exprimer  $P_{\text{ext}}$  en listant les actions mécaniques exercées sur le système via les parties mobiles des parois (pistons, etc.) : pression atmosphérique, mais aussi éventuellement masse de ces parties mobiles si elles ne sont pas négligées, voire d'autres forces encore.
- ▷ De manière pragmatique, si l'énoncé ne mentionne rien alors c'est qu'il faut considérer  $P_{\text{ext}} = P$  dans le calcul de  $\delta W_P$  ... et au contraire s'il mentionne (de manière directe ou indirecte) des forces exercées sur le piston, c'est qu'il faut les prendre en compte dans  $P_{\text{ext}}$ .

Le travail **fourni** est l'opposé du travail reçu et vaut donc

$$\begin{aligned} W_m &= + \int_{1 \rightarrow 2} P dV + \int_{2 \rightarrow 3} P dV + \int_{3 \rightarrow 1} P dV \\ &= 0 + \int_{V_2}^{V_3} \frac{n_0 R T_2}{V} dV + \int_{3 \rightarrow 1} P_1 dV \\ &= n_0 R T_2 \int_{V_2}^{V_3} \frac{dV}{V} + P_1 \int_{V_3}^{V_1} dV \\ &= n_0 R T_2 \ln \frac{V_3}{V_2} + P_1 (V_1 - V_3) \\ &= 2n_0 R T_1 \ln 2 - P_1 V_1 \end{aligned}$$

et en utilisant une dernière fois l'équation d'état des gaz parfaits,

$$W_m = (2 \ln 2 - 1) P_1 V_1.$$

Attention à orienter le cycle correctement, et à prendre les bornes des intégrales dans le bon sens. En particulier, la transformation  $3 \rightarrow 1$  demande d'intégrer entre  $V_3$  et  $V_1$ .

#### 5 On obtient directement

$$\eta = (\gamma - 1) (2 \ln 2 - 1).$$

### Exercice 2 : Mesure calorimétrique de l'enthalpie de fusion de l'eau



- ▷ Calorimétrie ;
- ▷ Changement d'état.

#### 1 Rappel de cours :



Un calorimètre est un récipient thermiquement isolé sur toutes ses parois, et dont le couvercle est simplement posé.

Les transformations dans un calorimètre sont donc supposées **adiabatiques** et **isobares**.

#### 2 N.B. Les items correspondent exactement au schéma bilan donné au début du poly de cours.

- ▷ On raisonne sur un système composé de la masse  $m_0$  d'eau chaude et de la masse  $m_0$  d'eau à température ambiante.
- ▷ La transformation étant isobare, on réalise un bilan d'enthalpie.
- ▷ On cherche uniquement la température finale, donc on raisonne sur l'ensemble de la transformation.
- ▷ La transformation est adiabatique et sans travail, donc

$$\Delta H \underset{\substack{\uparrow \\ \text{1er P}}}{=} 0.$$

- ▷ Par additivité, l'enthalpie d'un système composé est égale à la somme des enthalpies des sous-systèmes, d'où on déduit que c'est également vrai pour les variations. Ainsi,

$$\Delta H \underset{\substack{\uparrow \\ \text{additivité}}}{=} \Delta H_{\text{eau chaude}} + \Delta H_{\text{eau froide}} \underset{\substack{\uparrow \\ \text{Joule}}}{=} m_0 c (T_{1,\text{th}} - T_{\text{ch}}) + m_0 c (T_{1,\text{th}} - T_{\text{amb}})$$

- ▷ Conclusion : par identification,

$$0 = m_0 c (T_{1,\text{th}} - T_{\text{ch}}) + m_0 c (T_{1,\text{th}} - T_{\text{amb}}) \quad \text{d'où} \quad \boxed{T_{1,\text{th}} = \frac{T_{\text{ch}} + T_{\text{amb}}}{2} = 35^\circ\text{C}.$$

- 3** Le raisonnement est identique à la question précédente, si ce n'est qu'il faut cette fois inclure le calorimètre dans le système, en le supposant initialement à température ambiante. Le bilan enthalpique s'écrit désormais

$$\Delta H \underset{\substack{\uparrow \\ \text{1er P}}}{=} 0 \underset{\substack{\uparrow \\ \text{Joule}}}{=} m_0 c (T_1 - T_{\text{ch}}) \underset{\substack{\uparrow \\ \text{eau chaude}}}{=} + m_0 c (T_1 - T_{\text{amb}}) \underset{\substack{\uparrow \\ \text{eau froide}}}{=} + \mu c (T_1 - T_{\text{amb}}) \underset{\substack{\uparrow \\ \text{calorimètre}}}{=}$$

ce qui donne

$$\mu = - \frac{m_0 (T_1 - T_{\text{ch}}) + m_0 (T_1 - T_{\text{amb}})}{T_1 - T_{\text{amb}}} \quad \text{soit} \quad \boxed{\mu = \frac{T_{\text{ch}} + T_{\text{amb}} - 2T_1}{T_1 - T_{\text{amb}}} m_0 = 25 \text{ g}.$$

- 4** Pour que le glaçon soit de façon certaine à  $0^\circ\text{C}$ , il faut qu'il soit directement extrait d'un système dans lequel les phases liquide et solide coexistent, d'où l'intérêt de le faire fondre partiellement. Le sécher est une précaution (traditionnelle mais peu utile en pratique) qui permet de garantir qu'on n'ajoute que de la glace, et pas du tout d'eau liquide, au contenu du calorimètre.

- 5** *N.B. Les items correspondent exactement au schéma bilan donné au début du poly de cours.*

- ▷ On raisonne sur un système composé de la masse équivalente d'eau  $2m_0 + \mu$  initialement à la température  $T_1$  et du glaçon de masse  $m$
- ▷ La transformation étant isobare, on réalise un bilan d'enthalpie.
- ▷ On ne s'intéresse qu'aux états initial et final, donc on raisonne sur l'ensemble de la transformation.
- ▷ La transformation est adiabatique et sans travail, donc

$$\Delta H \underset{\substack{\uparrow \\ \text{1er P}}}{=} 0.$$

- ▷ L'eau initialement liquide ne fait que se refroidir, alors que le glaçon fond puis se réchauffe. Par additivité de l'enthalpie,

$$\Delta H \underset{\substack{\uparrow \\ \text{transf}}}{=} (2m_0 + \mu) c (T_2 - T_1) \underset{\substack{\uparrow \\ \text{eau+calo}}}{=} + m \Delta_{\text{fus}} h \underset{\substack{\uparrow \\ \text{glaçon}}}{=} + m c (T_2 - T_{\text{fus}})$$

- ▷ Conclusion : par identification,

$$(2m_0 + \mu) c (T_2 - T_1) + m \Delta_{\text{fus}} h + m c (T_2 - T_{\text{fus}}) = 0$$

ce qui conduit à

$$\Delta_{\text{fus}} h = - \frac{m c (T_2 - T_{\text{fus}}) - (2m_0 + \mu) c (T_2 - T_1)}{m} = 3,3 \cdot 10^5 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}.$$

### Exercice 3 : Comparaison de deux vaporisations



- ▷ Bilan d'enthalpie;
- ▷ Bilan d'entropie;
- ▷ Changement d'état;
- ▷ Propriétés des fonctions d'état.

**A - Vaporisation quasi-statique monobare**

- 1 Le piston pouvant se déplacer librement, il est à l'équilibre mécanique à l'état final, d'où

$$P_F = P_{\text{ext}} .$$

En assimilant la vapeur à un gaz parfait, on en déduit

$$V_F = \frac{nRT_{\text{vap}}}{P_{\text{ext}}} \quad \text{d'où} \quad \boxed{V_F = \frac{mRT_{\text{vap}}}{MP_{\text{ext}}} = 1,7 \text{ m}^3 .}$$

- 2 La transformation étant monobare, on a

$$W = - \int P_{\text{ext}} dV = -P_{\text{ext}} \int_{V_I}^{V_F} dV \quad \text{d'où} \quad \boxed{W = -P_{\text{ext}}(V_F - V_I) .}$$

On trouve  $W < 0$ , ce qui est cohérent : comme la vapeur repousse le piston, elle lui cède de l'énergie.

- 3 Le travail  $W$  est exercé par les forces de pression, il n'apparaît donc pas dans le bilan d'enthalpie qui s'écrit

$$\boxed{\Delta H = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{1er P}}}{Q} + 0 = m \underset{\substack{\uparrow \\ \text{transf}}}{\Delta_{\text{vap}} h} .}$$

On trouve  $Q > 0$ , ce qui est cohérent : pour que l'eau se vaporise, il faut qu'elle reçoive de l'énergie de la part de l'extérieur.

- 4 Le bilan d'énergie interne inclut **tous** les travaux échangés par le système, donc

$$\boxed{\Delta U = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{1er P}}}{W} + \underset{\substack{\uparrow \\ \text{transf}}}{Q} = -P_{\text{ext}}(V_F - V_I) + m \Delta_{\text{vap}} h .}$$

- 5 L'entropie échangée est reliée au transfert thermique,

$$S_{\text{éch}} = \frac{Q}{T_{\text{vap}} + \varepsilon} \simeq \frac{Q}{T_{\text{vap}}} = \frac{m \Delta_{\text{vap}} h}{T_{\text{vap}}} .$$

Comme il s'agit d'un changement d'état monobare, la variation d'entropie du système vaut

$$\Delta S = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{transf}}}{m \Delta_{\text{vap}} s} = m \frac{\Delta_{\text{vap}} h}{T_{\text{vap}}}$$

Le bilan d'entropie s'écrit donc

$$\Delta S = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{2nd P}}}{S_{\text{éch}}} + S_c \quad \text{d'où} \quad \boxed{S_c = 0 .}$$

On retrouve qu'un changement d'état isotherme et isobare est réversible, c'est-à-dire qu'il a lieu sans création d'entropie. On peut constater mathématiquement que ce résultat est rendu possible par l'hypothèse  $T_{\text{vap}} + \varepsilon \simeq T_{\text{vap}}$  : dès qu'il y a un écart de température entre le thermostat et le système, des inhomogénéités de température apparaissent, ce qui rend la transformation irréversible.

**B - Vaporisation isochore**

- 6 Le volume et la température finaux sont les mêmes dans les deux transformations, donc la pression finale est nécessairement la même d'après l'équation d'état des gaz parfaits,

$$\boxed{P'_F = P_F = P_{\text{ext}} .}$$

- 7 Il n'y a aucune pression ni aucune pièce mobile à même de s'opposer à la vaporisation de l'eau. Le travail qu'elle reçoit est donc nul,

$$\boxed{W' = 0 .}$$

8 L'état initial et l'état final sont les mêmes dans les deux transformations, donc les variations des fonctions d'état sont les mêmes également. Ainsi, le bilan d'énergie interne s'écrit

$$\Delta U = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{1er P}}}{W'} + \underset{\substack{\uparrow \\ \text{partie A}}}{Q'} = -P_{\text{ext}}(V_F - V_I) + m \Delta_{\text{vap}} h.$$

On en déduit donc

$$Q' = -P_{\text{ext}}(V_F - V_I) + m \Delta_{\text{vap}} h.$$

On constate que  $Q' \neq Q$  : normal, la chaleur échangée n'est pas une fonction d'état et dépend de la transformation qui a réellement lieu.

9 L'entropie est une fonction d'état, donc  $\Delta S$  prend la même valeur dans les deux transformations :

$$\Delta S = m \frac{\Delta_{\text{vap}} h}{T_{\text{vap}}}.$$

En revanche, l'entropie échangée dépend de la transformation et vaut

$$S'_{\text{éch}} = \frac{Q'}{T_{\text{vap}} + \varepsilon} \quad \text{soit} \quad S'_{\text{éch}} = \frac{-P_{\text{ext}}(V_F - V_I) + m \Delta_{\text{vap}} h}{T_{\text{vap}}}.$$

D'après le second principe,

$$\Delta S = S'_{\text{éch}} + S'_c \quad \text{soit} \quad S'_c = \Delta S - S'_{\text{éch}}$$

ce qui conduit à

$$S'_c = \frac{P_{\text{ext}}(V_F - V_I)}{T_{\text{vap}}}.$$

L'entropie créée est bien sûr positive comme il se doit !

10 On constate que

$$S'_c = \frac{|W|}{T_{\text{vap}}}.$$

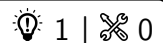
La deuxième transformation ne permet pas de récupérer de travail, au contraire de la première ... alors qu'il y a une création d'entropie. L'égalité ci-dessus suggère que la création d'entropie au cours d'une transformation quantifie l'énergie qui aurait pu être récupérée sous forme de travail si la transformation avait été réversible. Au lieu de cela, cette énergie utilisable a été dissipée dans l'environnement sous forme de transfert thermique : on dit qu'elle a été dégradée.



Quand de l'entropie est créée, c'est que de l'énergie est mal utilisée.

## S'entraîner

### Exercice 4 : Échauffement adiabatique d'un gaz par compression



- ▷ Travail d'une force ;
- ▷ Premier principe.

1 Le système considéré est le gaz dans la seringue. Comme la transformation est **rapide**, elle peut être considérée comme adiabatique.

2 Il est évident que la pression change au cours de la transformation, on procède donc à un bilan d'énergie au cours de la transformation. Le piston se déplace sur une longueur  $L_I - L_F$ , et comme la force est constante alors le travail (moteur) exercé par l'opérateur vaut simplement

$$W = F_0(L_I - L_F).$$

On suppose la force de pression extérieure négligeable devant  $F_0$ .

Penser à vérifier le signe de  $W$  pour s'assurer qu'il n'y a pas d'erreur de signe.

Il n'y a pas de force de pression intérieure à prendre en compte : comme son nom l'indique, c'est une force intérieure !

Le bilan d'énergie s'écrit

$$\Delta U = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{1er P}}}{F_0(L_I - L_F)} = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{Joule}}}{C_V(T_F - T_I)},$$

d'où on déduit finalement

$$T_F = T_I + \frac{F_0}{C_V}(L_I - L_F) > T_I.$$

La température du gaz augmente, alors qu'il n'a reçu aucun transfert thermique.

### Exercice 5 : Capacité thermique massique du cuivre

💡 1 | ✂ 0



▷ Calorimétrie.

Le système considéré est constitué du calorimètre, de l'eau qu'il contient et du barreau de cuivre. La transformation dans le calorimètre peut être considérée comme adiabatique, et comme il n'y a pas de travail indiqué fourni au système, le premier principe donne

$$\Delta H = Q + W_i = 0.$$

Par additivité de l'enthalpie, la variation totale d'enthalpie est la somme de celles de l'eau, du calorimètre et du métal. Comme il s'agit de phases condensées changeant de température, on a

$$\Delta H = \Delta H_{\text{eau}} + \Delta H_{\text{calo}} + \Delta H_{\text{Cu}} = m_{\text{eau}} c_{\text{eau}} (T_F - T_{\text{eau}}) + \mu c_{\text{eau}} (T_F - T_{\text{eau}}) + m_{\text{Cu}} c_{\text{Cu}} (T_F - T_{\text{Cu}})$$

en décrivant le calorimètre par sa valeur en eau  $\mu$ . Finalement,

$$c_{\text{Cu}} = \frac{(m_{\text{eau}} + \mu) c_{\text{eau}} (T_{\text{eau}} - T_F)}{m_{\text{Cu}} (T_F - T_{\text{Cu}})} = 9,8 \cdot 10^2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}.$$

### Exercice 6 : De la glace qui fond

💡 2 | ✂ 1 | ☹



▷ Changement d'état ;

▷ Validation d'hypothèses.

**1** On utilise l'additivité de l'enthalpie pour sommer les contributions de l'eau liquide et de la glace.

▷ la température de l'eau liquide passe de  $T_1$  à  $T_F$  ;

▷ la glace fond puis se réchauffe, ce que l'on décompose comme la succession de deux transformations élémentaires :

→ d'abord, la glace fond totalement de manière isobare isotherme ;

→ ensuite, « la glace » est liquide et sa température passe de  $T_{\text{fus}}$  à  $T_F$ .

Le bilan d'enthalpie s'écrit donc :

$$\Delta H = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{1er P}}}{0} + \underset{\substack{\uparrow \\ \text{transf}}}{0} + \underbrace{m_{\text{liq}} c (T_F - T_1)}_{\text{liquide}} + \underbrace{m_{\text{gl}} \Delta_{\text{fus}} h + m_{\text{gl}} c (T_F - T_{\text{fus}})}_{\text{glace}}$$

On en déduit alors

$$T_F = \frac{m_{\text{gl}} c T_2 + m_{\text{liq}} c T_1 - m_{\text{gl}} \Delta_{\text{fus}} h}{(m_{\text{gl}} + m_{\text{liq}}) c} = 260 \text{ K} = -13 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Il y a donc une contradiction : l'eau est supposée liquide, et pourtant à la température trouvée elle devrait être solide. **L'hypothèse d'eau complètement liquide est donc fausse.**

**2** Si l'eau est présente à la fois sous forme liquide et solide, alors comme la transformation est monobare à pression atmosphérique, on connaît la température finale qui est l'unique température à laquelle une coexistence stable est possible,

$$T_F = T_{\text{fus}} = 0 \text{ }^\circ\text{C}.$$

La transformation se décompose de la façon suivante :

- ▷ la température de l'eau liquide passe de  $T_1$  à  $T_{\text{fus}}$  ;  
 ▷ une masse  $x m_{\text{gl}}$  ( $0 < x < 1$ ) de glace fond, mais sa température ne varie pas.  
 Le bilan d'enthalpie s'écrit donc :

$$\Delta H \underset{\substack{\uparrow \\ \text{1er P}}}{=} 0 + 0 \underset{\substack{\uparrow \\ \text{transf}}}{=} \underbrace{m_{\text{liq}} c (T_F - T_{\text{fus}})}_{\text{liquide}} + \underbrace{x m_{\text{gl}} \Delta_{\text{fus}} h}_{\text{glace}}$$

ce qui donne

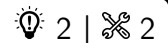
$$x = \frac{m_{\text{liq}} c (T_1 - T_{\text{fus}})}{m_{\text{gl}} \Delta_{\text{fus}} h} = 0,51.$$

Cette valeur est physiquement acceptable : on en déduit que l'hypothèse est validée. Ainsi, dans l'état final, le calorimètre contient 1,25 kg d'eau liquide et 0,25 kg de glace, le tout à 0 °C.

*Une hypothèse fautive se traduirait par une valeur de  $x$  négative ou supérieure à 1.*

*Attention à la cohérence physique des hypothèses lors de la construction de la transformation auxiliaire : si l'eau liquide refroidit, alors pour conserver l'enthalpie il faut nécessairement que de la glace fonde. Dans le cas où vous auriez supposé que l'eau refroidissait puis gelait, vous auriez abouti à une contradiction.*

## Exercice 7 : Équilibre d'une enceinte à deux compartiments



- ▷ Système composé ;  
 ▷ Second principe.

**1** Considérons le système formé des deux gaz dans les deux compartiments et de la cloison. Comme la cloison est diatherme et mobile sans frottement, alors les deux gaz seront en équilibre thermique et mécanique à l'état final, d'où on déduit directement

$$T_{1F} = T_{2F} \stackrel{\text{déf.}}{=} T_F \quad \text{et} \quad P_{1F} = P_{2F} \stackrel{\text{déf.}}{=} P_F.$$

En revanche, les volumes  $V_1$  et  $V_2$  des compartiments sont a priori différents. Enfin, la loi des gaz parfaits et les conditions initiales montrent que la quantité de matière diffère dans les deux compartiments :  $n_2 = 2n_1$ . Comme le piston est étanche, elle ne change pas au cours de la transformation. Pour unifier les notations, on notera  $n_1 = n_0$ . En résumé, les états des gaz sont :

- ▷ Gaz 1 : état initial  $(n_0, T_0, P_0, V_0)$ , état final  $(n_0, T_F, P_F, V_1)$  ;  
 ▷ Gaz 2 : état initial  $(2n_0, T_0, 2P_0, V_0)$ , état final  $(2n_0, T_F, P_F, V_2)$ .

Par additivité de l'énergie interne,

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 + \Delta U_{\text{cloison}} \simeq \Delta U_1 + \Delta U_2$$

en supposant que la cloison, solide, est de masse suffisamment faible pour que son énergie interne ne varie presque pas.

*En toute rigueur, il est cependant nécessaire de l'inclure dans le système, sans quoi il faudrait également prendre en compte le travail fourni par la cloison aux gaz pendant le déplacement, ce qui complique singulièrement les choses.*

D'après le premier principe,

$$\Delta U_1 + \Delta U_2 = W + Q = 0$$

car l'enceinte est indéformable et calorifugée.

*Attention à ne pas confondre : il y a échange de travail et de transfert thermique d'un gaz à l'autre (sans quoi il n'y aurait pas de transformation), mais compte tenu du système considéré ce sont des échanges intérieurs, qui n'apparaissent pas dans le bilan d'énergie.*

Quelle que soit la transformation, la loi de Joule relie les variations d'énergie interne d'un gaz parfait aux variations de température par la capacité thermique à volume constant (et ce, même si l'évolution n'est pas isochore ... c'est propre au gaz parfait !). Ainsi,

$$\Delta U_{1,2} = C_{V1,2}(T_F - T_0) \quad \text{d'où} \quad (C_{V1} + C_{V2})(T_F - T_0) = 0 \quad \text{et} \quad \boxed{T_F = T_0}$$

Pour calculer les pressions et les volumes, on utilise l'équation d'état,

$$P_F V_1 = n_0 R T \quad \text{et} \quad P_F V_2 = 2n_0 R T \quad \text{d'où} \quad V_2 = 2V_1.$$

Comme l'enceinte est indéformable, alors on a également  $V_1 + V_2 = 2V_0$ , ce qui permet de conclure

$$V_1 = \frac{2}{3}V_0 \quad \text{et} \quad V_2 = \frac{4}{3}V_0.$$

Enfin, l'équation d'état permet d'aboutir à la pression, dont on rappelle qu'elle est égale dans les deux compartiments,

$$P_F = \frac{3n_0RT_0}{2V_0}.$$

*L'idée pour la fin de question, une fois les températures trouvées, est de déterminer les trois variables d'état manquantes  $V_1, V_2$  et  $P_F$  en utilisant trois équations indépendantes : l'équation d'état des gaz parfaits appliquée aux deux compartiments donne deux équations, la conservation du volume donne la troisième. La tambouille des calculs peut ensuite être faite de multiples façons.*

**2** La variation d'entropie du système s'obtient facilement par extensivité et utilisation de la fonction d'état donnée (en multipliant par les quantités de matière à température constante, ce qui permet de simplifier directement)

$$\begin{aligned} \Delta S &= \Delta S_1 + \Delta S_2 \\ &= n_0R \ln \frac{V_1}{V_0} + 2n_0R \ln \left( \frac{V_2}{V_0} \right) \\ &= n_0R \left[ \ln \frac{2}{3} + \ln \frac{16}{9} \right] \\ \Delta S &= n_0R \ln \frac{32}{27} \end{aligned}$$

Comme la transformation est adiabatique, le système n'échange pas d'entropie avec l'extérieur, donc  $\Delta S = S_{\text{créé}}$  d'où

$$S_{\text{créé}} = n_0R \ln \frac{32}{27}$$

dont on remarque qu'elle est bien strictement positive, comme imposé par le second principe.

*Il y a également de l'entropie échangée entre les deux gaz, mais là encore ce sont des échanges internes qui n'apparaissent donc pas dans le bilan entropique global.*

## Exercice 8 : Bilan d'entropie

oral banque PT |  2 |  2



- ▷ Changement d'état ;
- ▷ Second principe.

Le litre d'eau à température ambiante a pour masse  $m = 1$  kg.

**1** On raisonne sur une transformation où l'eau atteint sa température d'ébullition et se vaporise. Ainsi,

$$\Delta S_{\text{eau}} = mc \ln \frac{T_{\text{éb}}}{T_0} + m \Delta_{\text{vap}} s = mc \ln \frac{T_{\text{éb}}}{T_0} + m \frac{\Delta_{\text{vap}} h}{T_{\text{éb}}} = 7,07 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Comme le thermostat évolue de façon réversible, sa variation d'entropie est égale à l'entropie échangée entre les deux systèmes. Commençons par calculer le transfert thermique  $Q$  reçu par l'eau au cours de la transformation. Un bilan d'enthalpie donne

$$\Delta H_{\text{eau}} \underbrace{=}_{\text{1er ppe}} 0 + Q \underbrace{=}_{\text{transf}} mc(T_{\text{éb}} - T_0) + m \Delta_{\text{vap}} h.$$

L'entropie cédée par le thermostat et reçue par l'eau vaut donc

$$S_{\text{éch}} = \frac{Q}{T_{\text{éb}}} = \frac{mc(T_{\text{éb}} - T_0) + m \Delta_{\text{vap}} h}{T_{\text{éb}}}$$

d'où on déduit la variation d'entropie du thermostat, égale à  $-S_{\text{éch}}$  car il évolue de manière réversible,

$$\Delta S_{\text{thst}} = mc \left( \frac{T_0}{T_{\text{éb}}} - 1 \right) - m \frac{\Delta_{\text{vap}} h}{T_{\text{éb}}} = -6,96 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}.$$



Il est logique de trouver  $\Delta S_{thst} < 0$  car le thermostat est de température supérieure à l'eau, donc lui cède un transfert thermique, donc de l'entropie, sans qu'il ne s'en crée dans le thermostat qui est réversible.

Enfin, l'entropie créée l'est uniquement dans l'eau et vaut

$$S_{créée} = \Delta S_{eau} - S_{éch} \quad \text{soit} \quad S_{créée} = mc \ln \frac{T_{éb}}{T_0} + \frac{mc(T_{éb} - T_0)}{T_{éb}}$$

soit en factorisant

$$S_{créée} = mc \left[ -\ln \frac{T_0}{T_{éb}} - \frac{T_0}{T_{éb}} + 1 \right] = 0,113 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}.$$

En utilisant l'inégalité de convexité  $\ln x \leq 1 - x$ , on peut vérifier que  $S_{créée} > 0$  quelles que soient les températures car  $c > 0$  (ou on montre ainsi que  $c$  doit être positif).

On peut aussi remarquer que le changement d'état n'intervient pas dans la création d'entropie : ce n'est pas un hasard, un changement d'état isotherme est une transformation réversible.

2 Notons  $T_1$  la température du thermostat intermédiaire. La méthode est alors identique.

• **Variation d'entropie de l'eau** : L'état initial et final de l'eau étant le même qu'à la question précédente, la variation d'entropie est la même,

$$\Delta S_{eau} = mc \ln \frac{T_{éb}}{T_0} + m \Delta_{vap} s = mc \ln \frac{T_{éb}}{T_0} + m \frac{\Delta_{vap} h}{T_{éb}} = 7,07 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}.$$

• **Variation d'entropie de chaque thermostat** :

Bilan d'enthalpie au cours du contact avec le premier thermostat ( $Q_1$  reçu par l'eau) :

$$\Delta H_1 \underbrace{=}_{\text{1er ppe}} 0 + Q_1 \underbrace{=}_{\text{Joule}} mc(T_1 - T_0)$$

d'où on déduit l'entropie échangée reçue par l'eau,

$$S_{éch,1} = \frac{Q_1}{T_1} = \frac{mc(T_1 - T_0)}{T_1} = mc \left( 1 - \frac{T_0}{T_1} \right),$$

puis la variation d'entropie du thermostat 1 :

$$\Delta S_1 = -S_{éch,1} = mc \left( \frac{T_0}{T_1} - 1 \right) = -0,502 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Bilan d'enthalpie au cours du contact avec le second thermostat :

$$\Delta H_2 \underbrace{=}_{\text{1er ppe}} 0 + Q_2 \underbrace{=}_{\text{transf}} mc(T_{éb} - T_1) + m \Delta_{vap} h.$$

L'entropie cédée par le thermostat et reçue par l'eau vaut donc

$$S_{éch,2} = \frac{Q_2}{T_{éb}} = \frac{mc(T_{éb} - T_1) + m \Delta_{vap} h}{T_{éb}}$$

d'où on déduit la variation d'entropie du thermostat 2,

$$\Delta S_2 = mc \left( \frac{T_1}{T_{éb}} - 1 \right) - m \frac{\Delta_{vap} h}{T_{éb}} = -6,51 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}.$$

• **Entropie créée** : Il n'y a création d'entropie que dans l'eau, d'où

$$S_{créée} = \Delta S_{eau} - S_{éch,1} - S_{éch,2} \quad \text{soit} \quad S_{créée} = mc \ln \frac{T_{éb}}{T_0} + mc \left( \frac{T_0}{T_1} - 1 \right) + mc \left( \frac{T_1}{T_{éb}} - 1 \right) = 0,059 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}.$$

On constate que l'entropie créée est très inférieure dans la deuxième transformation : l'utilisation du thermostat intermédiaire permet de limiter les inhomogénéités de température dans l'eau, qui sont source d'irréversibilité.