

## SERIE D'EXERCICES 26 : THERMODYNAMIQUE : DEUXIEME PRINCIPE

### Pression et température thermodynamiques.

#### Exercice 1.

1. On se propose d'établir l'identification de la pression thermodynamique  $P_{\text{thermo}}$  à la pression  $P$  telle qu'elle a été définie jusqu'à présent dans le cas simple d'un système fermé et calorifugé évoluant de manière réversible au voisinage d'un état d'équilibre thermodynamique.

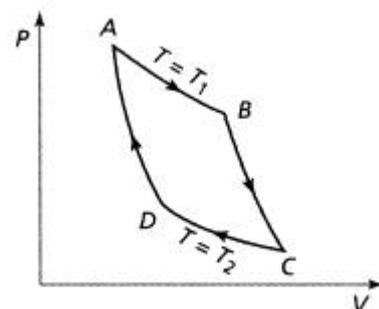
- Exprimer  $dU$  en fonction de  $P_{\text{thermo}}$  et  $V$  à l'aide de l'identité thermodynamique.
- Exprimer  $dU$  en fonction de  $P$  et  $V$  à l'aide du premier principe.
- Conclure.

2. On se propose d'établir l'identification de la température thermodynamique  $T_{\text{thermo}}$  à la température absolue  $T$  dans le cas d'un gaz parfait décrivant le cycle ci-contre, appelé cycle de Carnot. Pour décrire un tel cycle, le gaz est successivement en contact avec deux thermostats : l'un, la source chaude à la température  $T_1$  ; l'autre, la source froide à la température  $T_2$ , avec  $T_1 > T_2$  ; les transformations du gaz étant réversibles. Les transformations  $AB$  et  $CD$  sont donc des isothermes et les transformations  $BC$  et  $DA$  des adiabatiques (puisque'il n'y a pas d'échange thermique autrement qu'avec les deux thermostats).

a) Montrer que les transferts thermiques  $Q_1$  et  $Q_2$  reçus par le gaz dans les transformations isothermes  $AB$  et  $CD$  vérifient l'égalité de Carnot-Clausius :

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0.$$

- Calculer par étapes la variation d'entropie pour le cycle  $ABCD$  en utilisant les températures thermodynamiques  $T_{\text{thermo},1}$  et  $T_{\text{thermo},2}$  ; en déduire une relation analogue à la relation précédente mettant en jeu les températures thermodynamiques.
- Conclure.



### Calculs d'entropie, tables thermodynamiques.

#### Exercice 2 : entropie d'un gaz réel.

La table thermodynamique ci-contre donne l'entropie massique  $s$  en  $\text{J.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$  du dihydrogène dans un certain domaine de pression et de température.

On mènera les calculs avec 3 chiffres significatifs ; on donne  $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ .

1. Evolution à température constante.

Considérons une mole de dihydrogène passant à température constante de la pression  $P_1 = 10 \text{ bar}$  à la pression  $P_2 = 1 \text{ bar}$ . On se propose d'évaluer la variation d'entropie correspondante de deux façons différentes.

- Calculer  $\Delta S$  à l'aide de la table ci-contre, aux différentes températures envisagées.
- Calculer  $\Delta S$  en adoptant pour le dihydrogène le modèle du gaz parfait.

2. Evolution à pression constante.

Considérons cette fois une mole de dihydrogène passant à pression constante de la température  $T_1 = 90 \text{ K}$  à la température  $T_2 = 150 \text{ K}$ .

- Calculer  $\Delta S$  à l'aide de la table ci-contre, aux différentes pressions envisagées.
- Calculer  $\Delta S$  en adoptant pour le dihydrogène le modèle du gaz parfait monoatomique pour lequel la capacité thermique molaire à pression constante est  $C_{p,m} = \frac{5}{2} R$ .

3. Dans le domaine de pression et température envisagé, le dihydrogène se comporte-t-il comme un gaz parfait monoatomique ?

$P$ (bar) \ $T$ (K)	10	5	3	1
150	51,2	54,3	58,1	60,6
130	49,9	53,0	56,8	59,3
110	47,9	51,8	54,8	57,3
90	45,8	48,9	52,7	55,2

#### Exercice 3 : entropie d'une phase condensée.

1. Exprimer la variation d'entropie massique  $\Delta s$  pour l'évolution d'une phase condensée de la température  $T_1$  à la température  $T_2$  en fonction de  $T_1$ ,  $T_2$  et  $c$  la capacité thermique massique supposée indépendante de  $T$ .

2. La table thermodynamique ci-contre donne les valeurs de l'entropie massique de l'eau liquide à différentes températures sous la pression atmosphérique. Vérifier l'accord entre la table et le modèle développé ci-dessus en calculant en  $\text{J.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$  la variation d'entropie massique lorsque l'eau à  $300 \text{ K}$  atteint successivement les températures  $320 \text{ K}$  ;  $340 \text{ K}$  ;  $350 \text{ K}$ .

On donne  $c_{\text{eau}} = 4,18 \text{ J.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$ . On présentera les résultats dans un tableau (voir ci-contre) avec 3 chiffres significatifs. Conclure.

température (K)	entropie massique de l'eau liquide ( $\text{J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )
300	0,395
320	0,664
340	0,918
350	1,039

	$\Delta s$ table	$\Delta s$ modèle
300 → 320		
300 → 340		
300 → 350		

### Bilans entropiques : transferts thermiques.

#### Exercice 4 : corps en contact avec un thermostat.

Un solide de capacité thermique  $mc$  constante, initialement à la température  $T_0$ , est mis en contact thermique avec une source de chaleur de température  $T_e$  invariable. Exprimer entre l'état initial et l'état final :

- la variation d'entropie du solide  $\Delta S_{\text{solide}}$  ;
- la variation d'entropie de la source  $\Delta S_{\text{source}}$  ;
- la création d'entropie : pour cela on appliquera la relation  $\Delta S_{\text{syst}} = S_{\text{échangée}} + S_{\text{créée}}$  en adoptant deux points de vue :
  - le système est l'univers, constitué du solide et de la source ;
  - le système est le solide ;
- vérifier le signe de  $S_{\text{créée}}$  en prenant  $T_e = T_0(1 + \varepsilon)$  (on rappelle pour  $\varepsilon \ll 1$  :  $\ln(1 + \varepsilon) \approx \varepsilon - \varepsilon^2/2$  et  $(1 + \varepsilon)^{-1} \approx 1 - \varepsilon + \varepsilon^2$ ).
- A.N. : On plonge un morceau de fer pour lequel  $m = 100 \text{ g}$ ,  $c = 460 \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ ,  $T_1 = 350 \text{ K}$ , dans un lac de température constante  $T_2 = 280 \text{ K}$ . Calculer la variation d'entropie du fer, celle du lac et la création d'entropie.

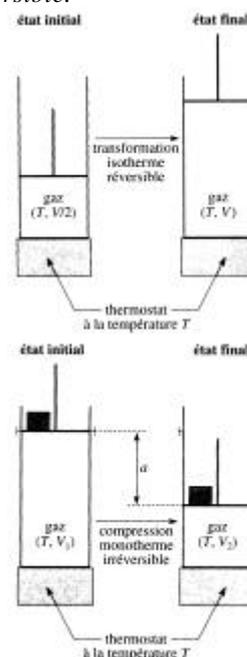
#### Exercice 5 : cas de deux corps en contact thermique.

- Mélange de deux liquides.  
On mélange, à pression constante, une masse  $m_1 = 0,5 \text{ kg}$  de pétrole, à la température  $\theta_1 = 77 \text{ }^\circ\text{C}$ , avec une masse  $m_2 = 2 \text{ kg}$  de pétrole à la température  $\theta_2 = 17 \text{ }^\circ\text{C}$ . On donne la chaleur massique du pétrole:  $c = 2,1 \text{ J.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$ . Déterminer littéralement, puis numériquement :
  - la température d'équilibre  $T$  en fonction de  $m_1$ ,  $m_2$ ,  $T_1$  et  $T_2$  ;
  - la variation d'entropie du système que constituent les deux corps en fonction de  $m_1$ ,  $m_2$ ,  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $c$  et  $T$ .
- Mélange d'un liquide et d'un solide.  
On mélange, sous la pression atmosphérique,  $M_1 = 10 \text{ kg}$  d'eau, à la température  $\theta_1 = 27 \text{ }^\circ\text{C}$ , et  $M_2 = 1 \text{ kg}$  de glace, à la température  $\theta_2 = -10 \text{ }^\circ\text{C}$ . On donne la capacité thermique massique de l'eau :  $c_1 = 4,2 \text{ J.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$  ; la capacité thermique massique de la glace :  $c_2 = 2,15 \text{ J.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$  ; la chaleur latente (enthalpie massique) de fusion de la glace à  $T_0 = 273 \text{ K}$  :  $L = 336 \text{ J.g}^{-1}$ . Déterminer littéralement puis numériquement :
  - la température d'équilibre  $T$  en fonction de  $M_1$ ,  $M_2$ ,  $c_1$ ,  $c_2$ ,  $L$ ,  $T_1$ ,  $T_2$  et  $T_0$  ;
  - la variation d'entropie du système que constituent les deux corps en fonction des données précédentes et de  $T$ .

### Bilans entropiques : transferts de volume.

#### Exercice 6 : comparaison d'une détente de Joule - Gay Lussac et d'une détente isotherme réversible.

- Détente de Joule - Gay Lussac.  
Exprimer la variation d'entropie de  $n$  moles d'un gaz parfait lors d'une détente de Joule - Gay Lussac si les deux compartiments ont même volume.  
Evaluer l'entropie échangée par le gaz et l'entropie créée.
- Détente isotherme réversible.  
Exprimer la variation d'entropie de  $n$  moles d'un gaz parfait lors de la détente isotherme réversible schématisée sur la figure ci-contre.  
Evaluer l'entropie échangée par le gaz et l'entropie créée.
- Conclure quant à l'emploi des notations  $S_{\text{échangée}}$  et  $S_{\text{créée}}$  alors que l'on écrit  $\Delta S$ .



#### Exercice 7 : évolution monotherme brutale.

- Exprimer la variation d'entropie de  $n$  moles de gaz parfait lors de la compression monotherme irréversible schématisée ci-contre, soit  $\Delta S_{\text{système}}$  en fonction de  $n$ ,  $V_1$  et  $V_2$ .
- La pression finale  $P_2$  est fonction de la masse déposée sur le piston ( $P_2 = P_0 + M g / s$  où  $P_0$  est la pression atmosphérique et  $s$  la surface du piston).  
Exprimer l'entropie d'échange  $S_{\text{échangée}}$  en fonction de  $P_2$ ,  $V_1$ ,  $V_2$  et  $T$  la température du thermostat.
- En déduire l'entropie créée  $S_{\text{créée}}$  en fonction de  $n$ ,  $V_1$  et  $V_2$  ; donner son signe (on posera  $V_2 = V_1(1 - \varepsilon)$  et on se reportera à l'exercice 4.3.c) et conclure.

#### Exercice 8.

Un cylindre diatherme (on dit aussi diathermane) fermé par un piston constitue un système perméable à la chaleur. Il contient une mole de gaz parfait dans l'état initial  $T_1 = 273 \text{ K}$ ,  $P_1 = 3,0 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ . Ce système est plongé dans un bain eau-glace constituant un thermostat à  $0 \text{ }^\circ\text{C}$ . On agit sur le piston mobile pour détendre réversiblement le gaz jusqu'à la pression  $P_2 = 1,0 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ .

On donne la constante des gaz parfaits  $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$  ; l'enthalpie massique de fusion de la glace  $L_f = 334 \text{ J.g}^{-1}$  à  $0 \text{ }^\circ\text{C}$ .

- Déterminer la masse de glace apparaissant dans le thermostat.
- Calculer la variation d'entropie du gaz et celle du thermostat. Que vaut l'entropie créée ?

### Transformations du gaz parfait en diagramme de Clapeyron.

*Exercice 9 : évolution isentropique et évolution isotherme.*

Considérons  $n$  moles de gaz parfait susceptible d'évoluer à partir d'un état d'équilibre  $E (P, V, T)$  de deux manières différentes :

- soit de manière isotherme réversible ;
- soit de manière adiabatique réversible (isentropique).

1. Evaluer dans le premier cas  $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$  en fonction de  $P$  et  $V$  ; évaluer dans le deuxième cas  $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S$  en fonction de  $P$ ,  $V$  et

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} .$$

2. Interpréter ce résultat dans le diagramme de Clapeyron : sachant que  $\gamma > 1$ , comparer en  $E$  la pente d'une isentropique avec celle d'une isotherme.

*Exercice 10.*

Un gaz parfait ( $n$  moles) passe de l'état  $A (V_0, T_0)$  à un état  $B (2V_0, T_0)$  par une transformation réversible en n'échangeant de la chaleur qu'avec une seule source de chaleur à la température  $T_e > T_0$ .

1. En raisonnant sur le système global gaz parfait - source, que peut-on dire de la variation d'entropie ? En déduire l'expression du transfert thermique  $Q$  échangé par le gaz parfait avec la source en fonction des données.
2. On peut retrouver ce résultat en visualisant une telle transformation monotherme en coordonnées de Clapeyron : transformation adiabatique réversible de l'état  $A$  à l'état  $E$ , transformation isotherme réversible à la température  $T_e$  de l'état  $E$  à l'état  $F$ , transformation adiabatique réversible de l'état  $F$  à l'état  $B$ . Représenter ce diagramme et en déduire  $Q$ .

*Exercice 11.*

Calculer la variation d'énergie interne et la variation d'entropie pour chacune des transformations du cycle réversible d'une mole d'un gaz parfait dont on a tracé le graphe en coordonnées de Clapeyron :  $AB$  isochore de  $(P_A, T_A)$  à  $P_B > P_A$  ;  $BC$  isotherme ;  $CA$

isobare. Les résultats seront donnés en fonction de  $T_A, P_A, P_B$  et  $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$  supposé indépendant de la température.

### Entropie de mélange.

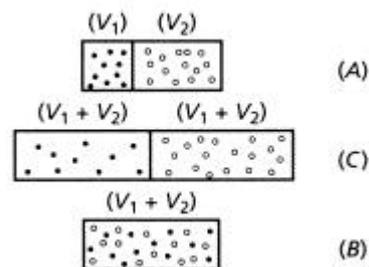
On admettra le théorème de Gibbs :

*L'entropie d'un mélange idéal de gaz parfaits est égale à la somme des entropies de ses constituants supposés séparés, à la température du mélange, et sous des pressions égales aux pressions partielles qu'ils exercent dans le mélange.*

*Exercice 12 : diffusion isobare et isotherme de deux gaz parfaits l'un dans l'autre.*

Soient  $n_1$  moles d'un gaz parfait  $G_1$  dans un volume  $V_1$  et  $n_2$  moles d'un gaz parfait  $G_2$  dans un volume  $V_2$  juxtaposés, sous la même pression  $P$  et la même température  $T$ , l'ensemble constituant un système isolé (figure A). On retire la cloison qui les sépare. On suppose que le mélange des gaz ainsi réalisé (figure B) est idéal (voir chapitre I .VI.) : on néglige les interactions entre les molécules de  $G_1$  et de  $G_2$ .

1. Exprimer les pressions partielles de  $G_1$  et  $G_2$  dans le mélange, respectivement  $P_1$  et  $P_2$ , en fonction de  $P, V_1$  et  $V_2$ .
2. Calculer la variation d'entropie accompagnant la diffusion d'un gaz dans l'autre en fonction de  $n_1, n_2, V_1$  et  $V_2$  : on envisagera pour ce calcul un état intermédiaire  $C$  où les gaz sont séparés sous les pressions  $P_1$  et  $P_2$ , à la température  $T$ , ils occupent alors chacun un volume  $V_1 + V_2$  (figure C). Commenter le signe de cette variation.



### Interprétation statistique de l'entropie.

*Exercice 13 : système à deux niveaux.*

Soit un système constitué de  $N$  particules en équilibre à la température  $T$  et dont chacune peut avoir deux valeurs d'énergie  $E_1$  ou  $E_2$ , avec  $E_2 > E_1$  (système à deux niveaux). Soit  $N_1$  le nombre de particules d'énergie  $E_1$  et  $N_2$  le nombre de particules d'énergie  $E_2$ . Nous supposons que la répartition sur les niveaux d'énergie suit la loi statistique de Boltzmann (voir le cours II.III.2.) :

$$\frac{N_2}{N_1} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) .$$

1. Exprimer l'énergie interne  $U$  en fonction de  $N_1, N_2, E_1$  et  $E_2$  et sa différentielle  $dU$  en fonction de  $dN_1$  et  $\Delta E = E_2 - E_1$ .
2. Exprimer l'entropie du système  $S$  en fonction de  $k_B, N$  et  $N_1$  en admettant l'expression de la formule de Stirling pour  $n$  grand :  $\ln(n!) = n \ln n$ . Exprimer alors la différentielle de l'entropie  $dS$  en fonction de  $\Delta E, dN_1$  et  $T$ .
3. Montrer que l'on retrouve l'identité thermodynamique.

## Réponses.

### Exercice 1.

1.a)  $dU = -P_{\text{thermo}} dV$ . 1.b)  $dU = -P dV$ . 1.c)  $P_{\text{thermo}} = P$ . 2.a)  $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$ . 2.b)  $\frac{Q_1}{T_{\text{thermo},1}} + \frac{Q_2}{T_{\text{thermo},2}} = 0$ . 2.c)  $T_{\text{thermo}} = T$ .

### Exercice 2.

1.a)  $\Delta S = m \Delta s = 18,8 \text{ J.K}^{-1}$ . 1.b)  $\Delta S = R \ln \frac{P_1}{P_2} = 19,1 \text{ J.K}^{-1}$ . 2.a)  $\Delta S = m \Delta s = 10,8 \text{ J.K}^{-1}$ . 2.b)  $\Delta S = \frac{5}{2} R \ln \frac{T_2}{T_1} = 10,6 \text{ J.K}^{-1}$ .  
3) au 1) :  $\frac{\Delta(\Delta S)}{\Delta S} = 6\%$  et au 2) :  $\frac{\Delta(\Delta S)}{\Delta S} = 2\%$  : modèle du GPM correct.

### Exercice 3.

1)  $\Delta S_{\text{modèle}} = c \ln \frac{T_2}{T_1}$  2) Le tableau ci-dessous montre que le modèle est correct :

	$\Delta s$ table	$\Delta s$ modèle
300 → 320	0,269	0,269
300 → 340	0,523	0,523
300 → 350	0,644	0,644

### Exercice 4.

1)  $\Delta S_{\text{solide}} = m c \ln \frac{T_e}{T_0}$ . 2)  $\Delta S_{\text{source}} = m c \left( \frac{T_0}{T_e} - 1 \right)$ . 3.a)  $S_{\text{créée}} = m c \left( \ln \frac{T_e}{T_0} + \frac{T_0}{T_e} - 1 \right)$ . 3.c)  $S_{\text{créée}} \approx m c \frac{\epsilon^2}{2} > 0$ .  
4)  $\Delta S_{\text{fer}} = -10,3 \text{ J.K}^{-1}$  ;  $\Delta S_{\text{flac}} = +11,5 \text{ J.K}^{-1}$  ;  $S_{\text{créée}} = 1,2 \text{ J.K}^{-1} > 0$ .

### Exercice 5.

1.a)  $T = \frac{m_1 T_1 + m_2 T_2}{m_1 + m_2} = 302 \text{ K}$ . 1.b)  $\Delta S = c \left( m_1 \ln \frac{T}{T_1} + m_2 \ln \frac{T}{T_2} \right) = 15,4 \text{ J.K}^{-1} > 0$ .  
2.a)  $T = \frac{M_1 c_1 T_1 + M_2 [(c_1 - c_2) T_0 + c_2 T_2 - L]}{(M_1 + M_2) c_1} = 290 \text{ K}$ . 2.b)  $\Delta S = M_1 c_1 \ln \frac{T}{T_1} + M_2 \left( c_2 \ln \frac{T_0}{T_2} + \frac{L}{T_0} + c_1 \ln \frac{T}{T_0} \right) = 141 \text{ J.K}^{-1} > 0$ .

### Exercice 6.

1)  $\Delta S = n R \ln 2$  ;  $S_{\text{échangée}} = 0$  ;  $S_{\text{créée}} = n R \ln 2$ . 2)  $\Delta S_{\text{gaz}} = n R \ln 2$  ;  $S_{\text{créée}} = 0$  ;  $S_{\text{échangée}} = n R \ln 2$ .

### Exercice 7.

1)  $\Delta S_{\text{gaz}} = n R \ln \frac{V_2}{V_1}$ . 2)  $S_{\text{échangée}} = \frac{P_2 (V_2 - V_1)}{T}$ . 3)  $S_{\text{créée}} = n R \left( \ln \frac{V_2}{V_1} + \frac{V_1}{V_2} - 1 \right) \approx n R \frac{\epsilon^2}{2} > 0$ .

### Exercice 8.

1)  $m_{\text{glace}} = \frac{R T_1}{L_f} \ln \frac{P_1}{P_2} = 7,5 \text{ g}$ . 2)  $\Delta S_{\text{gaz}} = R \ln \frac{P_1}{P_2} = 9,1 \text{ J.K}^{-1}$  ;  $\Delta S_{\text{thermostat}} = -R \ln \frac{P_1}{P_2} = -9,1 \text{ J.K}^{-1}$  ;  $S_{\text{créée}} = 0$ .

### Exercice 9.

1)  $\left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = -\frac{P}{V}$  et  $\left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_S = -\gamma \frac{P}{V}$ , avec  $\gamma > 1$ .

### Exercice 10.

1)  $Q = n R T_e \ln 2$  (pour l'isotherme à  $T_0$  :  $Q_{AB} = n R T_0 \ln 2$  :  $Q$  dépend du chemin suivi).

### Exercice 11.

$\Delta U_{AB} = \frac{R T_A}{\gamma - 1} \left( \frac{P_B}{P_A} - 1 \right)$  ;  $\Delta S_{AB} = \frac{R}{\gamma - 1} \ln \frac{P_B}{P_A}$  ;  $\Delta U_{BC} = 0$  ;  $\Delta S_{BC} = R \ln \frac{P_B}{P_A}$  ;  $\Delta U_{CA} = -\frac{R T_A}{\gamma - 1} \left( \frac{P_B}{P_A} - 1 \right)$  ;  $\Delta S_{CA} = \frac{R \gamma}{\gamma - 1} \ln \frac{P_A}{P_B}$   
(on vérifie  $\Delta U_{\text{cycle}} = 0$  et  $\Delta S_{\text{cycle}} = 0$ ).

*Exercice 12.*

$$1) P_1 = \frac{V_1}{V_1 + V_2} P \text{ et } P_2 = \frac{V_2}{V_1 + V_2} P. \quad 2) \Delta S_{AB} = R \left( n_1 \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_2 \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} \right) > 0.$$

*Exercice 13.*

$$1) U = N_1 E_1 + N_2 E_2 \text{ d'où } dU = -dN_1 \Delta E. \quad 2) S \approx k_B (N \ln N - N_1 \ln N_1 - (N - N_1) \ln (N - N_1)) \text{ d'où } dS = -dN_1 \frac{\Delta E}{T}.$$

$$3) dS = \frac{dU}{T}.$$