

SECOND PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE - corrigé des exercices

A. EXERCICES DE BASE

I. Variations d'entropie

1.a. • L'état d'équilibre correspond à l'égalité des températures ; or, un thermostat est un dispositif dont la température est constante, donc l'équilibre correspond à $T_e = 273$ K.

◊ remarque : la température a diminué à volume constant, donc la pression a diminué dans les mêmes proportions.

1.b. • Pour un gaz parfait monoatomique, l'énergie interne $U = \frac{3}{2}nRT$ correspond à la valeur moyenne de l'énergie cinétique associée à l'agitation thermique microscopique. Pour des molécules quasi-ponctuelles (monoatomiques), il y a trois degrés de liberté quadratiques associés aux trois dimensions de mouvement de translation ; la moyenne correspond alors à $\frac{1}{2}nRT$ par degré de liberté. Ainsi $C_v = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{3}{2}nR$.

$$\bullet \text{ L'enthalpie est donc } H = U + pV = U + nRT = \frac{5}{2}nRT ; C_p = \frac{\partial H}{\partial T} = \frac{5}{2}nR ; \gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{5}{3}.$$

1.c. • Pour calculer la variation d'entropie, on peut utiliser : $dS = \frac{\delta Q}{T}$; ceci suppose toutefois que la transformation soit réversible, or elle ne l'est pas (la différence de température avec le thermostat ne correspond pas à un quasi-équilibre). Par contre, puisque S est une fonction d'état, la variation cherchée ne dépend pas de la façon de calculer ; on peut donc raisonner comme si la transformation était réversible.

• À volume constant, $\delta W = 0$; la chaleur reçue par le système est donc : $\delta Q = dU = C_v dT$; par suite : $\Delta S_{gaz} = C_v \int \frac{dT}{T} = \frac{nR}{\gamma-1} \ln\left(\frac{T_e}{T_0}\right) = -1,18 \text{ J.K}^{-1}$.

• La chaleur reçue par le thermostat est : $\delta Q' = -\delta Q = -C_v dT$, mais cette chaleur est reçue à la température T_e ; par suite : $\Delta S_{th.} = -\frac{C_v}{T_e} \int dT = \frac{nR}{\gamma-1} \frac{T_0 - T_e}{T_e} = 1,23 \text{ J.K}^{-1}$.

• La variation d'entropie de l'ensemble est par conséquent : $\Delta S = \Delta S_{gaz} + \Delta S_{th.} = 0,05 \text{ J.K}^{-1} > 0$.

◊ remarque : on obtient effectivement $\Delta S > 0$ pour cette transformation irréversible, mais ce calcul permet en outre de vérifier que $|\Delta S_{gaz}| \approx |\Delta S_{th.}| \gg |\Delta S|$; autrement dit : on peut s'éloigner un peu du quasi-équilibre sans que l'irréversibilité soit trop grande, et c'est cette propriété qui permet de considérer comme "réversibles" des transformations qui ne sont en fait que "quasi-réversibles".

2. • Pour cette transformation à température constante, l'énergie interne est constante (pour un gaz parfait) : $dU = C_v dT = 0 = \delta Q + \delta W$ avec dans ce cas : $\delta Q = -\delta W = p dV$ (transformation réversible).

• On peut donc écrire : $dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{p}{T} dV = nR \frac{dV}{V}$ et $\Delta S_{gaz} = nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = -nR \ln(2) = -5,76 \text{ J.K}^{-1}$.

• La chaleur reçue par le thermostat est : $\delta Q' = -\delta Q$, et cette chaleur est reçue à la même température T_e ; par suite : $\Delta S_{th.} = -\Delta S_{gaz} = nR \ln(2) = 5,76 \text{ J.K}^{-1}$.

• La variation d'entropie de l'ensemble du dispositif est par conséquent : $\Delta S = \Delta S_{gaz} + \Delta S_{th.} = 0$ (ce qui est normal pour une transformation réversible).

II. Établissement d'un équilibre

• L'équilibre mécanique est supposé dans chaque partie (immobile), en mesurant l'altitude z par rapport à la limite (frontière) : $p_A(z) = p_{A_{fre}} e^{-Mgz/RT_A}$; $p_B(z) = p_{B_{fre}} e^{-Mgz/RT_B}$.

• On considère alors les relations mathématiques entre leurs paramètres, sans que cela corresponde à l'évolution réelle lors d'un rééquilibrage (en particulier les variations dV_i sont considérées avec $dE_{ci} = 0$) :

$$dU_A = -p_{A_{fre}} dV_A + T_A dS_A ; \quad dU_B = -p_{B_{fre}} dV_B + T_B dS_B.$$

◊ remarque : on n'étudie pas ainsi l'évolution thermodynamique du système ; un rééquilibrage réel ferait varier les paramètres en chaque point et (entre autres) les forces pressantes réciproques à la frontière correspondraient à $p_{A_{fre}} = p_{B_{fre}}$; on cherche ici simplement quels équilibres respectifs des deux parties sont compatibles avec un équilibre de l'ensemble (étude thermostatique).

• L'entropie de l'ensemble est telle que :

$$dS = dS_A + dS_B = \frac{1}{T_A} dU_A + \frac{p_{A_{fre}}}{T_A} dV_A + \frac{1}{T_B} dU_B + \frac{p_{B_{fre}}}{T_A} dV_B.$$

• Pour l'ensemble isolé de volume constant, il n'y a que deux variables indépendantes ; on peut choisir par exemple U_A et V_A :

$$dU = dU_A + dU_B = 0 ; \quad dV = dV_A + dV_B = 0 ;$$

$$dS = \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) dU_A + \left(\frac{p_{A_{fre}}}{T_A} - \frac{p_{B_{fre}}}{T_B} \right) dV_A.$$

• Le second principe indique alors que l'équilibre correspond à un maximum de l'entropie, c'est-à-dire

$$\frac{\partial S}{\partial U_A} = 0 \text{ et } \frac{\partial S}{\partial V_A} = 0 ; \text{ donc : } T_A = T_B \text{ et } p_{A_{fre}} = p_{B_{fre}}.$$

◊ remarque : l'égalité $p_{A_{fre}} = p_{B_{fre}}$ ne signifie pas ici que l'équilibre mécanique se déduit du second principe, mais qu'à l'équilibre thermodynamique ces pressions ne sont définies que si elles sont égales, d'après la loi des actions réciproques (vraie aussi en cas de déséquilibre mécanique) ; ici l'équilibre thermodynamique doit être recherché parmi les états qui respectent l'équilibre mécanique.

III. Variations d'entropie

1.a. • Le corps A s'équilibre forcément à la température T_i imposée par le thermostat et la situation ne peut pas être réversible pour A. Par contre, on peut considérer la transformation quasi-réversible pour le thermostat, dans l'approximation où sa température constante fait qu'aucun rééquilibrage interne n'est nécessaire.

1.b. • L'ensemble $\{A + \text{thermostat}(i)\}$ étant isolé, il subit une variation d'entropie $\Delta S_i + \Delta S_{th_i} > 0$.

◊ remarque : la transformation est irréversible pour l'ensemble.

$$\bullet \text{ La variation d'entropie du thermostat est : } \Delta S_{th_i} = \int \frac{\delta Q_{th_i}}{T_i} = \int \frac{-\delta Q_i}{T_i} = -\frac{Q_i}{T_i}.$$

$$\bullet \text{ Par comparaison, la variation d'entropie de A est : } \Delta S_i > \frac{Q_i}{T_i}.$$

◊ remarque : cela correspond à un transfert d'entropie : $S_{it} = \frac{Q_i}{T_i}$, auquel s'ajoute une création d'entropie $S_{ic} > 0$ due au rééquilibrage thermique interne de A.

1.c. • Avec $\Delta T_i = (\alpha - 1) T_{i-1}$ et $Q_i = C_p \Delta T_i$ à pression constante : $\Delta S_i > C_p \frac{\alpha - 1}{\alpha}$ et $\Delta S > n C_p \frac{\alpha - 1}{\alpha}$.

2. • Pour étudier la limite $n \rightarrow \infty$, on peut poser : $\tau = \frac{T_f}{T_0}$ et $\alpha = \tau^{1/n}$; ainsi : $\Delta S > n C_p (1 - \tau^{-1/n})$.

Mais $\tau^{-1/n} \rightarrow 1$ et on peut noter : $\tau^{-1/n} = 1 - \varepsilon$; ceci donne : $n \approx \frac{\ln(\tau)}{\varepsilon}$ et $\Delta S > n C_p (1 - \tau^{-1/n}) \approx C_p \ln(\tau)$.

$$\bullet \text{ On retrouve bien ainsi la limite d'une transformation réversible : } \Delta S = C_p \int \frac{dT}{T} = C_p \ln\left(\frac{T_f}{T_0}\right).$$

IV. Création d'entropie

1. • On peut considérer le système {A + ressort + air} et noter C la capacité thermique de l'ensemble (la contribution de l'air est d'ailleurs négligeable).
 - Le premier principe peut s'écrire : $\Delta U + \Delta E_m = W_{enc} + Q$. Pour un dispositif adiabatique dont on peut considérer le volume constant : $\Delta U + \Delta E_m = 0$.
 - Le ressort tendu implique une énergie potentielle élastique initiale qui, après transformation alternative en énergie cinétique, est finalement transformée en énergie interne : $\Delta E_m < 0$; $\Delta U = C.(T' - T) > 0$.
 - Ceci impose donc une élévation de température : $T' > T$.
2. • D'après l'expérience, le processus est clairement irréversible : le ressort ne peut pas se retendre spontanément, sous l'effet de l'agitation thermique, en provoquant un refroidissement simultané.
 - Pour un dispositif adiabatique, le transfert d'entropie est nul : $S_{trans} = \int \frac{\delta Q}{T} = 0$.
 - Mais l'entropie du système (essentiellement celle des solides) est une grandeur d'état, fonction de la température : $\Delta S = S_{créée} = C \ln\left(\frac{T'}{T}\right) > 0$. Ceci correspond bien à un processus irréversible.

V. Entropie standard

- À pression constante, $\delta Q = dH = C_p dT$; la variation de l'entropie peut donc s'écrire :

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \frac{C_p}{T} dT.$$
- L'entropie molaire standard (par mole à $p_0 = 1$ bar) est donc : $S_m^0(T_2) = S_m^0(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} C_{pm} \frac{dT}{T}$.
 - Ceci donne : $S_m^0(T_2) = S_m^0(T_1) + a_1 \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + a_2 \cdot (T_2 - T_1) + \frac{a_3}{2} \cdot \left(\frac{1}{T_2^2} - \frac{1}{T_1^2}\right)$ c'est-à-dire numériquement : $S_m^0 = 53,5 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ à 900 K.

VI. Entropie de réaction

- À pression constante, on peut préférer la notation : $\Delta_r H = \ell M = 6,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (avec $M = 18 \text{ g.mol}^{-1}$).
- À la pression standard (constante) et à la température de fusion (0 °C), le premier principe s'écrire :

$$dH = \delta Q = T dS \quad \text{avec} \quad dH = \Delta_r H d\xi \quad \text{et} \quad dS = \Delta_r S d\xi.$$
- La comparaison donne : $\Delta_r S = \frac{\Delta_r H}{T} = 22,0 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.
- ◊ remarque : quand on fait fondre un glaçon dans l'eau chaude (il n'y a que deux états purs de l'eau), le caractère irréversible n'est pas dû à la fusion de la glace, qui se fait dans des conditions d'équilibre à la surface du glaçon, mais aux rééquilibrages thermiques dans l'eau environnante ; la situation est différente pour une réaction chimique hors d'équilibre : la probabilité de rencontre des réactifs dépend des concentrations et le quotient réactionnel n'est pas forcément égal à la constante d'équilibre.

VII. Machine thermique

1. • Pour un cycle, puisque U et S sont des grandeurs d'état :
 - $\Delta U = Q_1 + Q_2 + W = 0$ (premier principe) ;
 - $\Delta S = \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$ (second principe pour un cas réversible, avec les T_i "constantes").

2. • Les énergies internes des sources (et donc leurs températures) varient un peu à chaque cycle :

$$\Delta U_i = Q'_i = -Q_i \text{ donc } -Q_i = C \Delta T_i.$$

3.a. • On en déduit (en simplifiant par $-C$) : $\frac{dT_1}{T_1} + \frac{dT_2}{T_2} = 0$ dont l'intégration donne la température finale en fonction des températures initiales : $T_{\text{fin}} = \sqrt{T_{1,\text{in}} T_{2,\text{in}}}$.

3.b. • On obtient par ailleurs pour le travail fourni par la machine (motrice) : $-\delta W = -C.(dT_1 + dT_2)$ dont l'intégration donne : $-W = C.(T_{1,\text{in}} + T_{2,\text{in}} - 2T_{\text{fin}}) = 2C \left(\frac{T_{1,\text{in}} + T_{2,\text{in}}}{2} - \sqrt{T_{1,\text{in}} T_{2,\text{in}}} \right) = C \left(\sqrt{T_{1,\text{in}}} - \sqrt{T_{2,\text{in}}} \right)^2$.

VIII. Centrale nucléaire

• Le rendement maximum correspond au cycle réversible : $\eta_{\text{max}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$ avec les températures $T_1 = 700 \text{ K}$ et $T_2 = 300 \text{ K}$; ainsi : $\eta_{\text{max}} = 0,57$ et le rendement réel est : $\eta = 0,60 \eta_{\text{max}} = 0,34$.

• Le rendement est le rapport entre le travail $-W$ fourni par la centrale et la chaleur Q_1 reçue de la source chaude ; connaissant le travail fourni par seconde : $-W = 1000 \text{ MJ}$, on en déduit la chaleur reçue par seconde : $Q_1 = -\frac{W}{\eta} = 2920 \text{ MJ}$.

• Pour un fonctionnement cyclique, l'énergie interne (grandeur d'état) reprend forcément la même valeur à chaque cycle ; par suite : $\Delta U = W + Q_1 + Q_2 = 0$ et on en déduit la chaleur fournie par seconde à l'eau du fleuve : $-Q_2 = W + Q_1 = 1920 \text{ MJ}$.

• La quantité d'eau qui circule par seconde correspond à 400 m^3 donc : $m = 4.10^5 \text{ kg}$. Avec une capacité calorifique massique $c = 4,18 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$, l'eau subit donc une variation de température ΔT telle que : $-Q_2 = mc \Delta T$, c'est-à-dire : $\Delta T = -\frac{Q_2}{mc} = 1,1 \text{ K}$.

IX. Chauffage d'un appartement

1. • En admettant que la chaleur perdue pendant un temps dt est : $\delta Q = A C_p \cdot (T - T_2) dt$, l'évolution à pression constante est décrite par : $dH = -\delta Q = C_p dT = -A C_p \cdot (T - T_2) dt$ donc : $\frac{dT}{T - T_2} = -A dt$ (avec la convention de notation de l'énoncé, il faut un signe négatif pour décrire la chaleur algébriquement reçue).

• L'intégration de cette équation donne, compte tenu des conditions initiales : $T = T_2 + (T_1 - T_2) e^{-At}$.

$$\text{On en tire : } A = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{T_1 - T_2}{T_3 - T_2} \right) = 0,347 \text{ h}^{-1} = 9,6.10^{-5} \text{ s}^{-1}.$$

2. • La puissance calorifique qu'il faut fournir pour maintenir une température T_1 constante correspond donc à : $P = \frac{\delta Q}{dt} = A C_p \cdot (T_1 - T_2) = 9,6 \text{ kW}$ (puisque la température est alors T_1).

• Le coefficient d'efficacité "théorique" correspondant à une machine cyclique bitherme est le rendement du cycle réversible : $\eta = -\frac{Q_1}{W} = \frac{Q_1}{Q_1 + Q_2} = \frac{T_1}{T_1 - T_2} = 29$; l'efficacité réelle de la machine est donc :

$$\eta' = 0,4 \eta = 11,6. \text{ La puissance qu'il faut fournir est donc : } P' = \frac{P}{\eta'} = 830 \text{ W.}$$

X. Machine frigorifique

1. • Le "travail reçu" par la machine est $W = Q_3$ (travail électrique transformé en chaleur par effet Joule), servant uniquement à la vaporisation. Par ailleurs $Q_3 = -Q_1 - Q_2$ (l'énergie interne ne varie pas sur un cycle). Le rendement est donc : $\eta = \frac{Q_1}{W} = \frac{Q_1}{Q_3} = -\frac{Q_1}{Q_1 + Q_2}$.

• Mais par ailleurs, la condition réversible pour un cycle tritherme idéal : $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_3}{T_3} = 0$ impose : $\eta = \frac{Q_1}{W} = \frac{Q_1}{Q_3} = -\frac{Q_1}{T_3(\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2})}$. L'élimination du rapport $\frac{Q_2}{Q_1}$ entre les deux expressions du rendement donne : $\eta = \frac{T_1(T_3 - T_2)}{T_3(T_2 - T_1)} = 2,0$.

2. • Pour une machine à compresseur idéale avec deux sources (T_1 et T_2) : $\eta = \frac{T_1}{T_2 - T_1} = 9,5$.

B. EXERCICES D'APPROFONDISSEMENT

XI. Entropie d'un gaz parfait

• Puisque l'entropie est une grandeur d'état, on peut calculer l'entropie d'un gaz parfait, en considérant le cas particulier d'une transformation quasi-réversible : $dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV$.

• Pour un gaz parfait : $U = \frac{nRT}{\gamma-1}$ et $dS = \frac{nR}{\gamma-1} \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$; ainsi : $S = \frac{nR}{\gamma-1} \ln(T) + nR \ln(V) + A$ où $A = A(n)$ est une constante d'intégration (pouvant dépendre de n).

• Puisque l'entropie est extensive, elle est proportionnelle à n et peut s'écrire :

$$S = \frac{nR}{\gamma-1} \ln(T) + nR \ln\left(\frac{V}{n}\right) + nR \ln(b) = nR \ln\left(b T^{\frac{1}{\gamma-1}} \frac{V}{n}\right)$$

avec $nR \ln(b) = A(n) + nR \ln(n)$ où b est une constante indépendante de n (mais dépendant de γ).

XII. "Gaz" formé d'une seule molécule

1. • L'énergie interne de la molécule correspond à son énergie cinétique : $U = E_c = \frac{p^2}{2m}$ en notant p sa quantité de mouvement. Lors d'un choc sur une paroi, la quantité de mouvement algébrique change de signe, ce qui correspond à transférer à la paroi : $\Delta p = 2p = \sqrt{8mU}$. L'intervalle de temps entre deux chocs correspond à un déplacement d'une longueur $2a$ à la vitesse $v = \frac{p}{m}$ c'est-à-dire : $\Delta t = \frac{2a}{v} = a \sqrt{\frac{2m}{U}}$. La force moyenne sur la paroi est donc : $F = \frac{\Delta p}{\Delta t} = \frac{2U}{a}$.

• La pression est : $p = \frac{F}{S} = \frac{2U}{V}$; on aboutit donc effectivement à l'équation d'état : $pV = 2U$.

2. • On adopte la démarche thermodynamique, raisonnant sur la "moyenne macroscopique". Lors d'une compression adiabatique quasi-réversible, la variation d'énergie interne est : $dU = \delta W = -p dV$.

• D'après l'équation d'état, ceci peut s'écrire : $\frac{dU}{U} + 2 \frac{dV}{V} = 0$ dont l'intégration donne : $UV^2 = \text{Cste.}$

3. • Selon les indications de l'énoncé, on peut considérer : $n = \frac{2a}{\lambda} = \frac{2a}{h} \sqrt{2mU} = \frac{\sqrt{8m}}{hS} \sqrt{UV^2}$; donc cette quantité est effectivement constante.

• Si chaque état "autorisé" par les règles quantiques est invariant dans les transformations adiabatiques quasi-réversibles, alors le "facteur de dégénérescence" Ω des états macroscopiques l'est aussi ; on peut donc conclure que l'entropie statistique $S = k_B \ln(\Omega)$ est invariante, ce qui correspond à une transformation isentropique.

XIII. Transfert thermique et variation d'entropie

• Le transfert d'entropie est : $S_t = \frac{\Phi}{T_+} \Delta t - \frac{\Phi}{T_-} \Delta t < 0$; or l'entropie de la tranche ne varie pas puisque l'entropie est une grandeur d'état et qu'en régime permanent l'état ne change pas.

• Bien qu'il n'y ait aucun rééquilibrage en température de la tranche (en régime permanent) on est amené à conclure qu'il se produit une création d'entropie $S_c = -S_t > 0$ à cause du transfert thermique (qui apparaît donc irréversible).

◊ remarque : il peut sembler contradictoire que de l'entropie soit créée dans la tranche, dont l'état est constant, à cause d'un transfert irréversible entre la source chaude et la source froide ; puisque la tranche ne fait que transmettre la chaleur, ceci semble attribuer à l'entropie un caractère "non local" (de l'entropie est créée ici à cause d'une interaction qui ne fait que passer par là).

XIV. Mouvement macroscopique

1. • En l'absence d'énergie potentielle d'interaction, l'énergie mécanique se limite à l'énergie cinétique $E_{c(k)} = \frac{p_{(k)}^2}{2m_{(k)}}$. L'entropie de chaque partie peut s'écrire : $S_{(k)} = S_{(k)}(U_{(k)}) = S_{(k)}\left(E_{(k)} - \frac{p_{(k)}^2}{2m_{(k)}}\right)$.

2. • L'équilibre thermodynamique correspond au maximum de l'entropie totale $S = \sum S_{(k)}$ parmi les états qui respectent la conservation de l'énergie totale $E = \sum E_{(k)}$, de l'impulsion totale $\vec{p} = \sum \vec{p}_{(k)}$ et du moment cinétique total $\vec{\sigma} = \sum \vec{\sigma}_{(k)} = \sum (\vec{OM}_{(k)} \times \vec{p}_{(k)})$.

• Cela correspond à l'annulation des dérivées de la quantité suivante (où α et les coordonnées de $\vec{\beta}$ et $\vec{\gamma}$ sont des multiplicateurs de Lagrange) : $S = \sum [S_{(k)} + \alpha E_{(k)} + \vec{\beta} \cdot \vec{p}_{(k)} + \vec{\gamma} \cdot (\vec{OM}_{(k)} \times \vec{p}_{(k)})] - \alpha E - \vec{\beta} \cdot \vec{p} - \vec{\gamma} \cdot \vec{\sigma}$.

• On obtient ainsi : $\frac{\partial S}{\partial E_{(k)}} = \frac{\partial S_{(k)}}{\partial E_{(k)}} + \alpha = \frac{\partial S_{(k)}}{\partial U_{(k)}} + \alpha = \frac{1}{T_{(k)}} + \alpha = 0$; ceci correspond à l'équilibre thermique à la température $T = -\frac{1}{\alpha}$.

• De façon analogue, compte tenu de $\vec{\gamma} \cdot (\vec{OM}_{(k)} \times \vec{p}_{(k)}) = \vec{p}_{(k)} \cdot (\vec{\gamma} \times \vec{OM}_{(k)})$, on obtient :

$$\frac{\partial S}{\partial p_{i(k)}} = \frac{\partial S_{(k)}}{\partial p_{i(k)}} + \beta_i + (\vec{\gamma} \times \vec{OM}_{(k)})_i = -\frac{1}{T_{(k)}} \frac{p_{i(k)}}{m_{(k)}} + \beta_i + (\vec{\gamma} \times \vec{OM}_{(k)})_i = 0 ;$$

$$\vec{v}_{(k)} = \vec{v}_e + \vec{\omega}_e \times \vec{OM}_{(k)} \text{ avec } \vec{v}_e = T \vec{\beta} \text{ et } \vec{\omega}_e = T \vec{\gamma} .$$

• Cela correspond à un mouvement d'ensemble sans déformation (translation et rotation uniforme) ; le système n'a donc pas de mouvement interne "macroscopique" (c'est à dire autre que les mouvements microscopiques associés à l'agitation thermique).

XV. Établissement d'un équilibre

1. • Le piston incompressible peut être décrit comme un point matériel. Son comportement mécanique peut donc être obtenu par la relation fondamentale de la dynamique (en projection verticale), en notant S la section du récipient : $m_P a_P = p_A S - p_B S - m_P g$.

• L'équilibre thermodynamique (p , V et T constants) impose par ailleurs l'équilibre mécanique. En notant μ la masse volumique du piston et h son épaisseur, on obtient : $p_A = p_B + \mu gh$.

• Afin de faire le lien avec l'utilisation du premier principe pour l'ensemble, on peut aussi décrire l'équilibre du piston à l'aide du théorème de l'énergie cinétique ou de l'énergie mécanique :

$$dE_{cP} = m_P v_P dv_P = m_P \frac{dz_P}{dt} dv_P = m_P dz_P \frac{dv_P}{dt} = m_P a_P dz_P ;$$

$$S dz_P = dV_A = -dV_B ; \quad dE_{cP} = (p_A S - p_B S - m_P g) dz_P = (p_A - p_B - \mu gh) dV_A = 0 ;$$

$$dE_{mP} = (p_A S - p_B S) dz_P = p_A dV_A + p_B dV_B = (p_A - p_B) dV_A .$$

• On cherche les conditions d'équilibre thermodynamique, donc on compare des états voisins hors d'équilibre, mais en se limitant aux déséquilibres modérés (cela ne restreint pas la généralité du résultat car U et S sont des grandeurs d'état).

• Le premier principe donne : $dE_{mP} + dU_P = T_P dS_P - \int p_{fre} d\tau = T_P dS_P + p_A dV_A + p_B dV_B$ (le volume du piston ne change pas mais les limites du volume changent). Ainsi : $dS_P = \frac{1}{T_P} dU_P$.

• Pour les gaz (dans les conditions usuelles, on peut négliger l'énergie mécanique du gaz en comparaison des autres énergies) : $dS_A = \frac{1}{T_A} dU_A + \frac{p_A}{T_A} dV_A ; \quad dS_B = \frac{1}{T_B} dU_B + \frac{p_B}{T_B} dV_B$.

• Pour le total : $dS = dS_A + dS_B + dS_P$; mais pour un système isolé de volume constant, il n'y a que trois variables indépendantes ; on peut choisir par exemple : U_P , U_A et V_A :

$$dE_m + dU = dU_A + dU_B + dE_{mP} + dU_P = 0 ;$$

$$dS = \left(\frac{1}{T_P} - \frac{1}{T_B} \right) dU_P + \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) dU_A + \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) p_A dV_A .$$

• Le second principe indique que l'équilibre correspond à $dS \equiv 0$, c'est-à-dire $\frac{\partial S}{\partial U_P} = 0$; $\frac{\partial S}{\partial U_A} = 0$

et $\frac{\partial S}{\partial V_A} = 0$; donc : $T_P = T_A = T_B$.

◊ remarque : l'équilibre mécanique du piston, ici réversible, n'a pas été déduit du second principe.

2.a. • Une première approche consiste à choisir des notations telles que l'équilibre mécanique et l'équilibre thermodynamique se résolvent indépendamment.

• La tranche de gaz est compressible, mais son centre d'inertie G peut être décrit comme un point matériel. Son comportement mécanique peut donc être obtenu par la relation fondamentale de la dynamique (en projection verticale), en notant S la section du récipient : $m_G a_G = p_A S - p_B S - m_G g$.

• L'équilibre thermodynamique (p , V et T constants) impose par ailleurs l'équilibre mécanique, donc comme précédemment : $p_A = p_B + \mu gh$ (pour une tranche infinitésimale : $dp = -\mu g dh$).

• Une différence apparaît par contre pour faire le lien avec l'utilisation du premier principe pour l'ensemble, car le travail des forces dépend de la compressibilité. On peut noter z_A et z_B les altitudes des limites de la tranche, puis écrire le premier principe en laissant le travail du poids dans le membre de droite ; il peut être alors utile de distinguer par un indice "G" les effets décrits par le centre d'inertie et par un indice "t" les effets décrivant le comportement thermodynamique de la tranche :

$$dE_{cG} + dU_t = \delta Q + \delta W_e = T_t dS_t - m_G g dz_G + p_A S dz_A - p_B S dz_B ;$$

$$dE_{cG} + dU_t = (p_A S - p_B S - m_G g) dz_G + T_t dS_t - p_A S \frac{dh}{2} - p_B S \frac{dh}{2} .$$

• La simplification décrit le fait que mécanique et thermodynamique sont découplées :

$$p_t = \frac{p_A + p_B}{2} ; \quad dU_t = T_t dS_t - p_t S dh = T_t dS_t - p_t dV_t .$$

- À l'équilibre mécanique ($v_G = 0$) :

$$dV_A = dV_B = -\frac{dV_t}{2} ; \quad dU_A + dU_B + dU_t = 0 ;$$

$$dS = \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) dU_A + \left(\frac{1}{T_t} - \frac{1}{T_B} \right) dU_t + \left(\left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_t} \right) p_A + \left(\frac{1}{T_B} - \frac{1}{T_t} \right) p_B \right) dV_t.$$

- Le second principe impose donc : $T_A = T_B = T_t$.

◊ remarque : ici l'équilibre mécanique de la tranche n'a pas été déduit du second principe.

2.b. • Une seconde approche consiste à choisir des notations telles que l'équilibre mécanique aussi se déduise du second principe. Pour ne pas compliquer, on peut supposer qu'il a déjà été établi que l'équilibre mécanique impose l'immobilité : on cherche à minimiser l'entropie parmi les états d'énergie cinétique nulle.

• On découpe le gaz en un ensemble de tranches horizontales de limites $z_{(k)}$, de même masse m et d'épaisseurs assez petites pour qu'on puisse considérer que leur centre d'inertie est à mi-hauteur. Le plus simple est alors d'utiliser la méthode des multiplicateurs de Lagrange.

- En l'absence de mouvement, l'énergie mécanique est l'énergie potentielle $E_{p(k)} = mg \cdot \left(\frac{z_{(k)} + z_{(k-1)}}{2} \right)$.

L'entropie de chaque partie peut s'écrire : $S_{(k)} = S_{(k)}(U_{(k)}, V_{(k)})$ avec $U_{(k)} = E_{(k)} - E_{p(k)}$.

• Les volumes des tranches peuvent s'écrire sous la forme $V_{(k)} = s \cdot h_{(k)}$ où s est la section horizontale et $h_{(k)} = z_{(k)} - z_{(k-1)}$ la hauteur.

• L'équilibre thermodynamique correspond au maximum de l'entropie totale $S = \sum S_{(k)}$ parmi les états qui respectent la conservation de l'énergie totale $E = \sum E_{(k)}$ et de la hauteur totale $H = \sum h_{(k)}$.

• Cela correspond à l'annulation des dérivées de la quantité suivante (où α et β sont des multiplicateurs de Lagrange) : $S = \sum [S_{(k)} + \alpha E_{(k)} + \beta h_{(k)}] - \alpha E - \beta H$.

- On obtient ainsi : $\frac{\partial S}{\partial E_{(k)}} = \frac{\partial S_{(k)}}{\partial E_{(k)}} + \alpha = \frac{\partial S_{(k)}}{\partial U_{(k)}} + \alpha = \frac{1}{T_{(k)}} + \alpha = 0$; ceci correspond à l'équilibre

thermique à la température $T = -\frac{1}{\alpha}$.

- De façon analogue :

$$\frac{\partial S}{\partial z_{(k)}} = \frac{\partial S_{(k)}}{\partial z_{(k)}} + \frac{\partial S_{(k+1)}}{\partial z_{(k)}} + \beta \frac{\partial h_{(k)}}{\partial z_{(k)}} + \beta \frac{\partial h_{(k+1)}}{\partial z_{(k)}} ;$$

$$\frac{\partial S}{\partial z_{(k)}} = -\left(\frac{1}{T_{(k)}} + \frac{1}{T_{(k+1)}} \right) \frac{mg}{2} + \left(\frac{p_{(k)}}{T_{(k)}} - \frac{p_{(k+1)}}{T_{(k+1)}} \right) s + \beta - \beta = 0 ;$$

$$-\frac{mg}{T} + (p_{(k)} - p_{(k+1)}) \frac{s}{T} = 0.$$

◊ remarque : puisque la pression n'est pas uniforme à l'équilibre, pour calculer l'influence du volume, il faut considérer la pression $p_{(k)}$ à la frontière où la variation de $z_{(k)}$ fait varier le volume de la tranche correspondante.

• Cela peut s'écrire sous la forme : $p(z_{(k+1)}) = p(z_{(k)}) - \rho g h_{(k)}$ ou encore $dp(z) = -\rho g dz$; la loi d'équilibre mécanique peut donc se déduire du second principe.

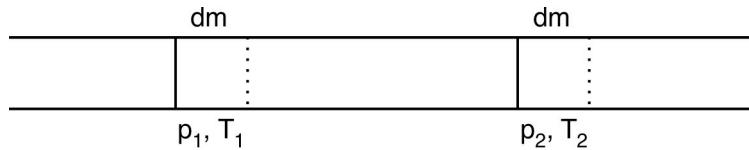
◊ remarque : il semble que la contrainte de hauteur H fixée n'ait pas d'influence (β se simplifie) ; mais à part si on considère l'atmosphère entière, la limitation est tout de même généralement nécessaire pour maintenir le gaz dans le récipient à la concentration souhaitée (dont dépend ρ).

XVI. Création d'entropie par les frottements

1. • À vitesse constante dans une canalisation horizontale, l'énergie mécanique du liquide est constante.
- Pour une canalisation adiabatique, le premier principe peut s'écrire :

$$dU = \delta W_{enc} = -p_1 dV_1 - p_2 dV_2 = (p_1 - p_2) s dx > 0.$$

◊ remarque : il faut un travail moteur des forces pressantes pour compenser les frottements.



- En considérant une tranche de liquide se déplaçant, la partie "centrale" reste invariante en régime permanent. Ainsi la variation correspond à la différence entre la partie "apparue à droite" et la partie "disparue à gauche" : $dU = dm c T_2 - dm c T_1 = \mu c (T_2 - T_1) s dx > 0$. Ceci impose donc $T_2 > T_1$.

2. • Pour une canalisation adiabatique, le transfert d'entropie est nul : $S_{\text{trans}} = \int \frac{\delta Q}{T} = 0$.

- Mais l'entropie du fluide est une grandeur d'état, fonction de la température :

$$\Delta S = S_{\text{créée}} = C \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) > 0.$$

◊ remarque : dans ce type d'exercices, il est souvent d'usage de "faire comme si" le travail des forces de frottement était effectué au contact la canalisation (action extérieure), en lui adjoignant un transfert de chaleur virtuel provoquant le même échauffement (dans la mesure où la canalisation est adiabatique, on considère qu'elle "restitue" virtuellement l'énergie) ; avec $\delta W_{\text{frot}} + \delta Q_{\text{frot}} = 0$, cela ne modifie pas le premier principe ; dans la mesure où le frottement au contact de la canalisation existe de toute façon (la seule différence est qu'en réalité il ne travaille pas), cela ne modifie pas le premier principe de la dynamique reliant ce frottement à la différence de pression ; finalement, l'augmentation d'entropie est interprétée comme due au transfert thermique virtuel (le défaut étant de masquer l'aspect irréversible) : $\Delta S = S_{\text{trans}} = \int \frac{\delta Q_{\text{frot}}}{T}$; il me semble que cette méthode n'apporte pas vraiment de simplification et devrait être évitée.