

## SECOND PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE - exercices

### A. EXERCICES DE BASE

#### I. Variations d'entropie

1. • Une mole d'atomes d'hélium est enfermée dans un cylindre dont les parois sont perméables à la chaleur, lui-même plongé dans un thermostat à 273 K. Initialement, le gaz est à 300 K ; on le laisse refroidir à volume constant.

a) Sans aucun calcul, indiquer (en justifiant) quelle est la température d'équilibre ?

b) Quelle est la valeur du coefficient  $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$  pour un gaz parfait monoatomique ?

c) Calculer les variations d'entropie du gaz, du thermostat et de l'ensemble (supposé isolé).

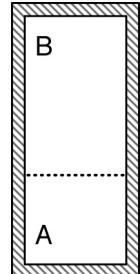
2. • Partant de l'équilibre précédent, on réduit de moitié le volume du gaz de manière isotherme et réversible. Calculer les variations d'entropie du gaz, du thermostat et de l'ensemble du dispositif expérimental (supposé isolé).

#### II. Établissement d'un équilibre

• Un cylindre vertical dont les parois sont adiabatiques est fermé aux deux extrémités ; il est séparé en deux par la pensée en deux parties A et B. Le cylindre contient un gaz parfait ; il est supposé assez haut pour que l'effet de la pesanteur implique une pression dépendant de l'altitude z.

• Pour étudier l'équilibre de l'ensemble, on raisonne avec deux sous-systèmes A et B en équilibre interne, mais pas forcément entre eux.

• Déterminer les conditions d'équilibre (mécanique et thermodynamique).



#### III. Variations d'entropie

• Un corps A de capacité thermique  $C_p$  passe de la température initiale  $T_0$  à la température finale  $T_f$  par contacts successifs avec une suite de n thermostats de températures  $T_i$  étagées entre  $T_0$  et  $T_f$  (avec  $T_n = T_f$ ). On suppose que les  $T_i$  sont réparties de telle sorte que :  $\frac{T_{i+1}}{T_i} = \alpha$  soit constant (pour simplifier).

1. a) Justifier que l'interaction avec chaque thermostat est irréversible.

b) En considérant l'ensemble {A + thermostat(i)}, montrer qu'il existe une borne inférieure pour la variation d'entropie  $\Delta S_i$  correspondante de A.

c) Pour la transformation totale, calculer la variation  $\Delta S$  minimum de A, en fonction de  $C_p$ ,  $\alpha$  et n.

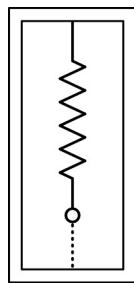
2. • Étudier la limite de  $\Delta S$  pour  $n \rightarrow \infty$  et comparer à la limite d'une transformation réversible.

◊ indication : en notant  $\tau = \frac{T_f}{T_0}$  et en remarquant que  $\tau^{-1/n} \rightarrow 1$ , on peut noter :  $\tau^{-1/n} = 1 - \varepsilon$  ; on obtient alors :  $\ln(\tau) \approx n \varepsilon$ .

#### IV. Création d'entropie

• Un solide A de capacité thermique C est suspendu à l'extrémité d'un ressort, à l'intérieur d'un récipient aux parois adiabatiques, rempli d'air à la pression p. Le ressort est initialement maintenu tendu par un dispositif électromagnétique commandé de l'extérieur (symbolisé ci-contre par un pointillé). L'ensemble est à la température T.

• Le corps A est alors libéré et oscille verticalement jusqu'à s'immobiliser après amortissement des oscillations par frottement dans l'air. L'ensemble s'équilibre à une température T'.



1. • Justifier que  $T' > T$ .
2. • Justifier que le processus est irréversible et préciser la variation d'entropie.

#### V. Entropie standard

• Sous la pression de référence ( $p_0 = 1$  bar), la capacité calorifique molaire du chrome peut s'écrire :

$$C_{pm} = a_1 + a_2 T - \frac{a_3}{T^2} \quad \text{avec : } a_1 = 22,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} ; a_2 = 9,87 \cdot 10^{-3} \text{ J.K}^{-2}.\text{mol}^{-1} ; a_3 = 184 \cdot 10^3 \text{ J.K.mol}^{-1}.$$

• Sachant que l'entropie molaire standard est :  $S_m^0 = 23,8 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$  à 298 K, calculer l'entropie molaire standard à 900 K.

#### VI. Entropie de réaction

• Sachant que l'enthalpie massique de fusion de la glace est (à la pression standard) :  $\ell = 334 \text{ J.g}^{-1}$ , calculer l'entropie molaire standard à 273 K.

#### VII. Machine thermique

• Deux corps identiques, de capacité calorifique  $C_p$  constante et dont les températures initiales sont  $T_1$  et  $T_2 < T_1$ , servent de sources de chaleur à une machine "idéale", supposée motrice, fonctionnant par cycles réversibles entre ces deux sources seulement.

1. • On suppose que chaque cycle met en jeu des transferts d'énergie  $W$ ,  $Q_1$  et  $Q_2$  suffisamment faibles pour que la température des sources ne varie pas notablement au cours d'un cycle. Écrire les relations entre ces transferts d'énergie.
2. • En réalité, ces transferts causent de légères variations des températures des sources ; exprimer les relations entre  $\Delta T_i$  et  $Q_i$ .
3. • Au bout d'un temps très long, l'ensemble tend vers une situation d'équilibre. Chaque cycle étant infinitésimal en comparaison du total, on note ici  $dT_i$ ,  $\delta Q_i$  et  $\delta W$  les quantités calculées précédemment.
  - a) Calculer la température d'équilibre.
  - b) Calculer le travail total obtenu (lorsque l'écart à l'équilibre devient négligeable).

#### VIII. Centrale nucléaire

• Une centrale nucléaire fournissant une puissance de 1000 MW est installée au bord d'un fleuve dont la température est 300 K et le débit  $400 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$ . La température de la source chaude est 700 K. En admettant que le rendement soit seulement 60 % du rendement de Carnot, quelle est l'élévation de température du fleuve qui résulte du fonctionnement ?

## IX. Chauffage d'un appartement

• On veut maintenir dans un appartement une température  $T_1 = 290 \text{ K}$  grâce à une pompe à chaleur utilisant comme source froide un lac de température  $T_2 = 280 \text{ K}$  ; la température extérieure est uniformément égale à  $T_2$ . Le maintien de  $T_1$  constante nécessite de compenser juste les pertes de chaleur.

1. • Pour évaluer les pertes, on arrête le chauffage alors que la température intérieure est initialement  $T_1$ . Au bout de 2 h, la température n'est plus que 285 K. En admettant que la quantité de chaleur perdue pendant un temps  $dt$  est de la forme :  $\delta Q = A C_p \cdot (T - T_2) dt$ , où  $C_p = 10^7 \text{ J.K}^{-1}$  est la capacité calorifique de l'appartement, calculer la constante de proportionnalité  $A$ .

2. • Sachant que le coefficient d'efficacité réel de la machine n'est que 40 % de l'efficacité théorique, quelle puissance faut-il fournir pour maintenir une température  $T_1$  constante dans l'appartement ?

## X. Machine frigorifique

• Les machines frigorifiques à absorption sont basées sur la variation avec la température de la solubilité des gaz dans les liquides. Elles fonctionnent schématiquement avec trois sources de chaleur telles que  $T_1 < T_2 < T_3$ . Il n'y a aucune pièce métallique mobile : l'apport d'énergie électrique est entièrement employé à "vaporiser" une solution d'ammoniac dans un générateur à température  $T_3$  (le fluide ne reçoit pas le travail électrique  $W_{el}$  mais la chaleur  $Q_3 = W_{el}$ , par exemple par effet Joule).

• L'ammoniac, après avoir été liquéfié (par une détente interne qui ne fait intervenir aucun transfert dans le bilan énergétique), est envoyé dans l'évaporateur à température  $T_1$  où il se vaporise en enlevant de la chaleur à la source froide.

◊ remarque : l'énoncé dit "évaporateur" (et non vaporisateur) d'une part pour éviter la confusion avec le sens usuel du mot "vaporisateur" (dont le vrai nom est "brumisateur"), d'autre part car la vaporisation s'effectue à une température inférieure à la température de changement d'état usuelle, et donc à une pression plus faible que la pression atmosphérique usuelle.

• Les vapeurs vont ensuite se dissoudre dans l'eau au niveau d'un absorbeur à la température ambiante  $T_2$  en restituant de la chaleur au milieu extérieur.

◊ remarque : la dissolution provoque une diminution de pression du gaz, d'où la faible pression de vaporisation dans l'évaporateur, correspondant à la détente (diminution de pression) préalable qui a provoqué la liquéfaction évoquée au début.

• La solution est ensuite chauffée par une résistance chauffante, ce qui provoque l'évaporation de l'ammoniac (effet de distillation : l'ammoniac est plus volatil que l'eau et sort de la solution en n'entraînant que très peu de vapeur d'eau). Le gaz ainsi séparé est à nouveau liquéfié par une détente, et ainsi de suite.

1. • En supposant le fonctionnement idéal, exprimer le coefficient d'efficacité ("rendement") en fonction de  $T_1$ ,  $T_2$  et  $T_3$ .

2. • Comparer à l'efficacité d'une machine à compresseur n'utilisant que les deux sources  $T_1$  et  $T_2$ .

Données :  $T_1 = 265 \text{ K}$  ;  $T_2 = 293 \text{ K}$  ;  $T_3 = 373 \text{ K}$ .

## B. EXERCICES D'APPROFONDISSEMENT

### XI. Entropie d'un gaz parfait

- En partant de l'expression de l'énergie interne, démontrer l'expression de l'entropie d'un gaz parfait.

### XII. "Gaz" formé d'une seule molécule

• On considère un "gaz" formé d'une seule molécule enfermée dans un cylindre de section  $S$  et de longueur  $a$ , fermé par un piston (le volume est  $V = Sa$ ). Pour simplifier, on suppose que la molécule se déplace uniquement selon l'axe du cylindre (axe  $Ox$ ) en effectuant des allers et retours entre le piston et le fond du cylindre.

1. • En supposant les chocs élastiques (ce qui équivaut à supposer la paroi adiabatique), calculer la force moyenne qui s'exerce sur le piston, ainsi que la pression  $p$  correspondante, en fonction de l'énergie  $U$  de la molécule. En déduire que l'équation d'état de ce système peut s'écrire :  $pV = 2U$ .

2. • On comprime quasi-réversiblement (et adiabatiquement) ce "gaz" en déplaçant le piston. Montrer que l'équation d'une adiabatique quasi-réversible est :  $UV^2 = U_1V_1^2$  (quantité constante).

3. • À la molécule de masse  $m$  et de vitesse  $v$ , la mécanique quantique associe une "onde de De Broglie" (ou "fonction d'onde") de longueur d'onde  $\lambda = \frac{h}{mv}$  ; cette onde doit former par interférence une onde stationnaire. Ceci impose la relation :  $a = n \frac{\lambda}{2}$  (avec  $n \in \mathbb{N}$  : quantification). Montrer que  $n$  reste constant lors d'une compression adiabatique quasi-réversible (on peut pour cela montrer que  $UV^2$  s'exprime simplement en fonction de  $n$ ).

• En supposant que cette propriété est également vraie pour un système de molécules constituant un gaz parfait, en déduire que toute transformation adiabatique quasi-réversible est aussi isentropique (avec un nombre d'états équivalents constant).

### XIII. Transfert thermique et variation d'entropie

• On considère une "tranche" de matériau homogène comprise entre deux thermostats aux températures  $T_+$  et  $T_-$ . On note  $A$  l'aire de la surface en contact avec les thermostats et  $D$  l'épaisseur de la tranche. En régime permanent, la théorie de Fourier prévoit dans ce cas que la température s'équilibre pour donner une variation affine de la position, correspondant à un "flux" thermique uniforme et constant dans toute la tranche :  $\Phi = \frac{\delta Q}{dt} = K \frac{A}{D} \cdot (T_+ - T_-)$  où la constante  $K$  est la "conductivité thermique" du matériau.

- Étudier le bilan d'entropie de la tranche en fonction du temps.

### XIV. Mouvement macroscopique

1. • On considère un système isolé, décomposé par la pensée en une somme de sous-systèmes  $\{k\}$  assez petits pour être représentés par des points matériels  $M_{(k)}$  (volume constant et rotation propre négligeable), mais assez grand pour être considérés comme macroscopiques.

• On suppose que les sous-systèmes n'ont pas d'interaction qui ferait intervenir une énergie potentielle. Exprimer comment l'entropie de l'ensemble dépend des énergies  $E_{(k)} = E_{m(k)} + U_{(k)}$  et des impulsions  $\vec{p}_{(k)}$  des sous-systèmes.

2. • En déduire qu'à l'équilibre thermodynamique le mouvement de l'ensemble s'effectue forcément sans déformation (mouvement entièrement décrit par l'énergie mécanique, sans mouvements internes).

☞ indication : utiliser la méthode des multiplicateurs de Lagrange.

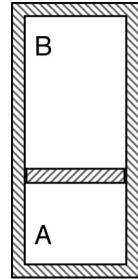
### XV. Établissement d'un équilibre

1. • Un cylindre vertical dont les parois sont adiabatiques est fermé aux deux extrémités ; il est séparé en deux par un piston sans frottement, parfaitement diatherme. Les deux compartiments A et B contiennent un même gaz parfait.

- Déterminer les conditions d'équilibre (mécanique et thermodynamique).

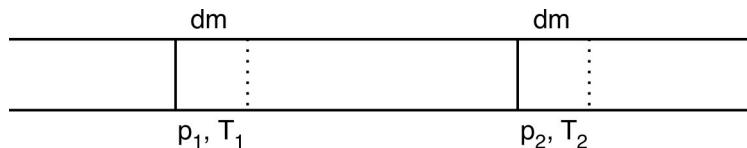
2. • Pour un cylindre analogue, mais sans piston, on souhaite étudier le comportement du gaz dans le cas où la hauteur est assez grande, afin que l'effet de la pesanteur soit non négligeable. On raisonne comme précédemment, mais pour une tranche de gaz de hauteur  $h$ , assez petite pour être "infinitésimale" en comparaison de la hauteur totale.

- Déterminer les conditions d'équilibre (mécanique et thermodynamique).



### XVI. Crédit d'entropie par les frottements

1. • Un liquide, de masse volumique  $\mu$  et ce capacité thermique massique  $c$ , circule à vitesse constante dans une canalisation horizontale adiabatique de section  $s$ . Les frottements internes associés à la viscosité du fluide imposent une "perte de pression" lors de la circulation (ci-dessous  $p_2 < p_1$ ).



• Pour se ramener à un système fermé, on considère une tranche de liquide se déplaçant d'une longueur  $dx$ . Montrer que le premier principe implique une élévation de température :  $T_2 > T_1$ .

◊ remarque : les travaux des forces de frottement visqueux sont internes, car la vitesse du liquide s'annule au bord de la couche limite en contact avec la canalisation.

2. • Montrer que cela est associé à une création d'entropie.