

Second principe

Analyse de corrigé

Exercice 1 : Masse posée sur un piston

 2 |  2 | 



- Bilan d'entropie ;
- Approche de la réversibilité.

Bilans d'entropie

Exercice 2 : Effet Joule

 1 |  1 | 



- Bilan d'entropie ;
- Travail électrique.

Procédons au bilan d'entropie de la transformation du système (Σ), incluant l'eau et la résistance. Il reçoit un travail électrique $W_e = RI^2 \tau$, et un transfert thermique $Q < 0$ de la part du thermostat.

Déterminons l'entropie échangée, en commençant par un bilan d'enthalpie pour S , afin de déterminer Q ,

$$\Delta H \underset{\substack{\uparrow \\ \text{1er}}}{=} W_e + Q \underset{\substack{\uparrow \\ \text{isoT}}}{=} 0 \quad \text{donc} \quad Q = -RI^2 \tau,$$

et ainsi

$$S_{\text{éch}} = \frac{Q}{T_0} = -\frac{RI^2}{T_0} \tau.$$

L'entropie d'une phase condensée ne dépend que de la température, l'entropie de (Σ) ne varie donc pas au cours de l'expérience. Ainsi,

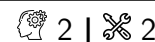
$$\Delta S \underset{\substack{\uparrow \\ \text{2nd P}}}{=} -\frac{RI^2}{T_0} \tau + S_{\text{cr}} \underset{\substack{\uparrow \\ \text{isoT}}}{=} 0$$

d'où on déduit

$$S_{\text{cr}} = \frac{RI^2}{T_0} \tau.$$

Comme le second principe impose que $S_{\text{crée}}$ soit positive, on en déduit qu'il impose par ce biais **qu'une résistance électrique est forcément positive** également.

Exercice 3 : Détente de Joule-Gay Lussac



- Bilan d'entropie ;
- Formule de Boltzmann.

- 1 Raisonnons sur le gaz, qui subit une transformation adiabatique. La détente ayant lieu dans le vide, la pression extérieure ressentie par le gaz est nulle, donc le travail des forces pressantes aussi. Ainsi,

$$\Delta U = 0 = C_V \Delta T \quad \text{soit} \quad \boxed{\Delta T = 0.}$$

$\uparrow$ 1er P $\uparrow$ GP

Une approche alternative consiste à raisonner sur un système constitué de tout le contenu des deux compartiments, qui subit une transformation isochore, et donc indéniablement sans travail. Cette approche est (peut être ?) plus rigoureuse pour appliquer le premier principe, mais je la trouve moins naturelle pour la suite.

- 2 En utilisant l'expression en volume et température,

$$\Delta S = nR \ln \frac{2V_0}{V_0} \quad \text{soit} \quad \boxed{\Delta S = nR \ln 2.}$$

La variation d'entropie est due exclusivement à la création, liée à l'écart de pression entre les deux compartiments (on pourrait aussi parler d'écart de concentration, ce qui revient ici au même).

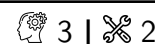
- 3 Le macro-état initial est $(N, 0)$, satisfait par un unique micro-état (g,g,g,...). Le macro-état final est le plus probable microscopiquement. Chaque molécule ayant une chance sur deux de se trouver dans chaque compartiment, le plus probable est d'en avoir $N/2$ dans chaque, d'où un macro-état $(N/2, N/2)$. Le nombre de micro-états correspond au nombre de façons de choisir les $N/2$ molécules se trouvant dans le compartiment de gauche parmi les N , donné par le coefficient binomial $\binom{N}{N/2}$.

- 4 On trouve donc

$$\begin{aligned} \Delta S &= k_B \ln \frac{N!}{(N/2)!^2} - k_B \ln 1 \\ &= k_B (\ln N! - 2 \ln (N/2)!) \\ &= k_B \left(N \ln N - \frac{2N}{2} \ln \frac{N}{2} \right) \\ &= k_B N \left(\ln N - \ln \frac{N}{2} \right) \\ &= k_B N \ln 2. \end{aligned}$$

Or le nombre de molécules et la quantité de matière sont reliées par $N = nN_A$ et de plus $R = N_A k_B$, donc $Nk_B = nR$, ce qui permet de retrouver le résultat précédent.

Exercice 4 : Thermalisation progressive



- Transformation infinitésimale ;
- Approche de la réversibilité.

- 1 Cf. cours pour les détails. Transfert thermique algébrique reçu par le solide :

$$\Delta H = Q = C(T_\infty - T_0)$$

$\uparrow$ 1er P $\uparrow$ solide

Bilan d'entropie :

$$\Delta S = \frac{Q}{T_\infty} + S_{cr} = C \ln \frac{T_\infty}{T_0}$$

$\uparrow$ 2nd P $\uparrow$ solide

d'où on déduit

$$S_{\text{cr}} = C \left(\ln \frac{T_{\infty}}{T_0} - 1 + \frac{T_0}{T_{\infty}} \right) = mc \left(-\ln \frac{T_0}{T_{\infty}} + \frac{T_0}{T_{\infty}} - 1 \right)$$

Or on sait que $\forall x > 0, \ln x \leq x - 1$, ce qui permet de conclure que la transformation est irréversible, en raison d'une inhomogénéité de température.

2 Calculons l'entropie échangée au cours de la transformation. Lors d'une étape, où la température du solide passe de T à $T + dT$.

$$\underset{\substack{\uparrow \\ \text{1er P}}}{dH} = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{solide}}}{\delta Q} = C dT \quad \text{d'où} \quad \delta S_{\text{éch}} = \frac{\delta Q}{T} = C \frac{dT}{T}.$$

Pourquoi considérer la température extérieure égale à T , et non pas à $T + dT$? C'est en fait la même chose, puisque tout le raisonnement est au premier ordre en dT et que le terme additionnel qui apparaîtrait serait un terme d'ordre 2 :

$$\frac{dT}{T + dT} = \frac{dT}{T \left(1 + \frac{dT}{T} \right)} \underset{DL}{=} \frac{dT}{T} \left(1 - \frac{dT}{T} \right) = \frac{dT}{T} + o(dT^2).$$

Ainsi, au total sur la transformation,

$$S_{\text{éch}} = \int \delta S_{\text{éch}} = \int_{T_0}^{T_{\infty}} C \frac{dT}{T} = C \ln \frac{T_{\infty}}{T_0}.$$

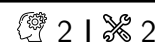
Les deux transformations partant du même état initial pour aboutir au même état final, l'expression de la variation d'entropie est la même que précédemment, d'où

$$S_{\text{cr}} = \Delta S - S_{\text{éch}} = 0.$$

Ainsi, la transformation réalisée très progressivement est réversible : procéder en un nombre infini d'étapes a permis de faire disparaître les inhomogénéités.

Machines thermiques

Exercice 5 : Moteur monotherme



► Machine thermique.

1 L'allure d'une isotherme d'un gaz parfait (étape AB) est une hyperbole car $P \propto 1/V$ alors qu'une adiabatique réversible (partie CA) est plus pentue car $P \propto 1/V^\gamma$ avec $\gamma > 1$. On a donc nécessairement $V_C < V_B$. Le cycle complet est représenté dans le diagramme de Watt figure 1. Il est parcouru en sens horaire, il s'agit donc d'un cycle moteur.

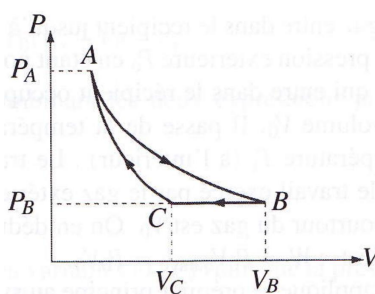


Figure 1 – Cycle étudié vu dans le diagramme de Watt.

2 La transformation AB est une isotherme, le plus judicieux pour calculer la variation d'entropie ΔS_{AB} est donc d'utiliser une expression de l'entropie impliquant T qui s'élimine, par exemple

$$\Delta_{AB}S = -nR \ln \frac{P_B}{P_A}.$$

Calculons maintenant l'entropie échangée, à partir du transfert thermique et donc du premier principe,

$$\Delta_{AB}U \underset{\substack{\uparrow \\ \text{1er P}}}{=} W_{AB} + Q_{AB} \underset{\substack{\uparrow \\ \text{GP isoT}}}{=} 0 \quad \text{donc} \quad Q_{AB} = -W_{AB}.$$

Calculons alors le travail échangé W_{AB} en supposant la transformation mécaniquement réversible,

$$W_{AB} = - \int_{AB} P_{\text{ext}} dV \underset{\substack{\uparrow \\ \text{méca.rév.}}}{=} - \int_{AB} P dV \underset{\substack{\uparrow \\ \text{GP isoT}}}{=} nRT_0 \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V}$$

ce qui conduit finalement à

$$Q_{AB} = -W_{AB} = +nRT_0 \ln \frac{V_B}{V_A} = -nRT_0 \ln \frac{P_B}{P_A}$$

On en déduit l'entropie échangée avec le thermostat au cours de la transformation AB ,

$$S_{\text{éch}} = \frac{Q_{AB}}{T_0} = nR \ln \frac{P_A}{P_B}.$$

On remarque alors que $\Delta S = S_{\text{éch}}$, c'est-à-dire que $S_{\text{créé}} = 0$: **la transformation AB est réversible.**

3 La transformation est isobare à la pression $P_B = P_C$, donc le travail reçu par le gaz s'écrit

$$W_{BC} = -P_B(V_C - V_B).$$

Le transfert thermique se déduit du premier principe,

$$\Delta_{BC}U \underset{\substack{\uparrow \\ \text{1er P}}}{=} W_{BC} + Q_{BC} \underset{\substack{\uparrow \\ \text{GP}}}{=} C_V(T_C - T_B) = \frac{nR}{\gamma - 1}(T_C - T_B)$$

et comme $P_B = P_C$,

$$Q_{BC} = \frac{nR}{\gamma - 1}(T_C - T_B) + P_B(V_C - V_B) = \frac{nR}{\gamma - 1}(T_C - T_B) + nR(T_C - T_B)$$

ce qui conduit à

$$Q_{BC} = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1}(T_C - T_B).$$

Ce résultat peut être obtenu plus rapidement en procédant à un bilan d'enthalpie, possible car la transformation est isobare et qu'il y a équilibre mécanique entre le gaz et le piston à l'instant initial et final, puisque les autres transformations sont réversibles. Comme il n'y a pas d'autre travail que celui des forces pressantes,

$$\Delta_{BC}H \underset{\substack{\uparrow \\ \text{1er P}}}{=} Q_{BC} \underset{\substack{\uparrow \\ \text{GP}}}{=} \frac{\gamma nR}{\gamma - 1}(T_C - T_B).$$

L'entropie échangée s'en déduit directement,

$$S_{\text{éch},BC} = \frac{Q_{BC}}{T_0} = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1} \left(\frac{T_C}{T_0} - 1 \right).$$

Pour calculer l'entropie créée, il faut d'abord calculer la variation d'entropie du gaz entre B et C , ce qui se fait avec les expressions données. Comme la transformation est isobare, le plus astucieux est d'utiliser une expression dépendant de P puisque les termes associés se compensent. On en déduit

$$\Delta_{BC}S = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1} \ln \frac{T_C}{T_0}.$$

Enfin, on en déduit l'entropie créée,

$$\begin{aligned} S_{\text{créé},BC} &= \Delta_{BC} S - S_{\text{éch},BC} \\ &= \frac{\gamma n R}{\gamma - 1} \ln \frac{T_C}{T_0} - \frac{\gamma n R}{\gamma - 1} \left(\frac{T_C}{T_0} - 1 \right) \\ &= \frac{n R}{\gamma - 1} \left[\ln \frac{T_C}{T_0} - \left(\frac{T_C}{T_0} - 1 \right) \right] \end{aligned}$$

4 D'après l'inégalité de convexité du logarithme, l'entropie créée au cours de l'étape BC serait donc négative, ce qui est absolument impossible. **Le cycle proposé est donc irréalisable.** En revanche, le cycle inverse est possible car deux transformations sont réversibles et la troisième associée à une création d'entropie, ce qui est permis par le second principe.

Ce résultat constitue une formulation historique du second principe : il ne peut pas exister de moteur cyclique monotherme.

Exercice 6 : Réfrigérateur à absorption de chaleur

oral banque PT | 2 | 1



► Rendement d'une machine thermique.

1 Dans un réfrigérateur ditherme, un fluide frigorigène échange de l'énergie par transfert thermique avec deux sources chaude (l'environnement) et froide (source à refroidir) et reçoit un travail mécanique. Le but est de prélever de l'énergie à la source froide pour la restituer à l'environnement, donc $Q_f > 0$, $Q_0 < 0$ et $W > 0$. Le diagramme des échanges est représenté figure 2.

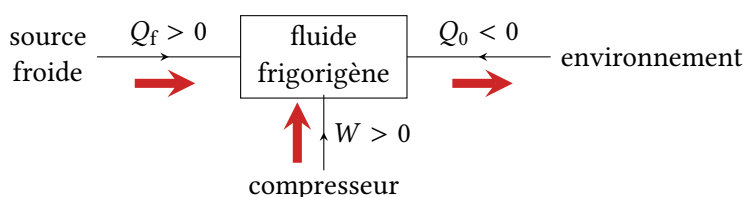


Figure 2 – Diagramme des échanges d'un réfrigérateur ditherme. Les flèches épaisses représentent le sens réel des échanges énergétiques, les flèches fines leur sens réel.

2 L'échange énergétique coûteux est le travail reçu par le fluide, donc

$$e_d = \frac{Q_f}{W}.$$

Elle est maximale pour un fonctionnement réversible de la machine. Dans ce cas, les deux principes de la thermodynamique appliqués au fluide frigorigène sur l'ensemble du cycle s'écrivent

$$\Delta U = Q_0 + Q_f + W \underset{\substack{\uparrow \\ \text{cycle}}}{=} 0 \quad \text{et} \quad \Delta S = \frac{Q_0}{T_0} + \frac{Q_f}{T_f} + S_{\text{cr}} \underset{\substack{\uparrow \\ \text{cycle}}}{=} 0.$$

D'après le second principe, $S_{\text{cr}} \geq 0$, donc

$$\begin{aligned} \frac{-Q_f - W}{T_0} + \frac{Q_f}{T_f} &\leq 0 \\ \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_0} \right) Q_f &\leq \frac{W}{T_0} \\ \frac{T_0 - T_f}{T_f T_0} Q_f &\leq \frac{W}{T_0} \\ \frac{Q_f}{W} &\leq \frac{T_f}{T_0 - T_f} \end{aligned}$$

d'où on identifie

$$e_{d,\max} = \frac{T_f}{T_0 - T_f}.$$

- 3 Le diagramme des échanges du réfrigérateur à absorption est représenté figure 3.

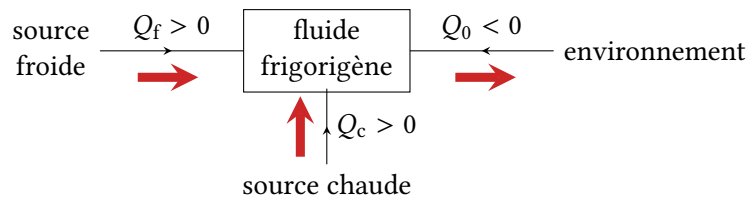


Figure 3 – Diagramme des échanges d'un réfrigérateur à absorption. Les flèches épaisses représentent le sens réel des échanges énergétiques, les flèches fines leur sens réel.

Les deux principes s'écrivent désormais

$$\Delta U = Q_0 + Q_f + Q_c \underset{\substack{\uparrow \\ \text{cycle}}}{=} 0 \quad \text{et} \quad \Delta S = \frac{Q_0}{T_0} + \frac{Q_f}{T_f} + \frac{Q_c}{T_c} + S_{\text{cr}} \underset{\substack{\uparrow \\ \text{cycle}}}{=} 0.$$

Par la même démarche que précédemment,

$$\begin{aligned} \frac{-Q_c - Q_f}{T_0} + \frac{Q_f}{T_f} + \frac{Q_c}{T_c} &\leq 0 \\ \left(\frac{1}{T_c} - \frac{1}{T_0}\right) Q_c + \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_0}\right) Q_f &\leq 0 \\ \frac{T_0 - T_f}{T_0 T_f} Q_f &\leq \frac{T_c - T_0}{T_0 T_c} Q_c \\ \frac{Q_f}{Q_c} &\leq \frac{T_c - T_0}{T_c} \times \frac{T_f}{T_0 - T_f} \end{aligned}$$

ce qui permet d'identifier

$$e_{\text{abs},\max} = \frac{T_c - T_0}{T_c} \times \frac{T_f}{T_0 - T_f}$$

- 4 Le rendement de Carnot d'un moteur fonctionnant entre deux sources à température $T_1 < T_2$ vaut

$$\eta_{\max} = 1 - \frac{T_1}{T_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}.$$

Ainsi, le rendement maximal du réfrigérateur à absorption s'interprète comme le produit de l'efficacité maximale d'un réfrigérateur fonctionnant entre les températures T_f et T_0 et du rendement maximal d'un moteur fonctionnant entre les températures T_c et T_0 . Tout se passe comme si la source chaude et l'environnement étaient associées pour former un moteur dont le travail permettrait un cycle frigorifique ditherme « classique ».

- 5 Sur l'expression précédente, on constate que

$$e_{\text{abs},\max} = \frac{T_c - T_0}{T_c} e_{d,\max} < e_{d,\max}.$$

L'efficacité du réfrigérateur à absorption est donc inférieure à celle du réfrigérateur ditherme. Ce résultat est logique à la lumière de l'interprétation précédente : la source chaude sert à faire tourner un moteur, avec un rendement inférieur à 1. L'énergie qu'elle doit fournir est donc forcément supérieure au travail récupéré.

Problème ouvert

Exercice 7 : Rafraîchir sa cuisine en ouvrant son frigo

2 | ✂ 1



- *Problème ouvert ;*
- *Machines thermiques.*

Si le frigo est ouvert, il n'y a plus de différence entre l'intérieur et l'extérieur, et donc entre la source froide et la source chaude. Le fluide frigorigène reçoit donc le transfert thermique $Q_c + Q_f$ de la part de la cuisine, dont on note la température T_0 . D'après l'inégalité de Clausius,

$$\frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} = \frac{Q_c + Q_f}{T_0} \leq 0$$

Par conséquent $Q_c + Q_f < 0$, ce qui veut dire que le transfert thermique est en réalité *cédé* à la cuisine : au lieu de la refroidir, laisser le frigo ouvert va la réchauffer !