

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,

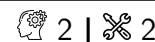
$$\Delta S \underset{\substack{\uparrow \\ \text{2nd P}}}{=} -\frac{RI^2}{T_0} \tau + S_{\text{cr}} \underset{\substack{\uparrow \\ \text{isoT}}}{=} 0$$

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 La détente se fait dans le vide, donc sans travail, et sans non plus de transfert thermique. Ainsi,

$$\Delta U \underset{\substack{\uparrow \\ \text{1er P}}}{=} 0 \underset{\substack{\uparrow \\ \text{GP}}}{=} C_V \Delta T \quad \text{soit} \quad \boxed{\Delta T = 0.}$$

- 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).

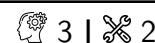
- 3 Le macro-état initial est $(N, 0)$, satisfait par un unique micro-état (g,g,g,g,...). Le macro-état final est le plus probable microscopiquement. Chaque molécule ayant une chance sur deux de se trouver dans chaque compartiment, le plus probable est d'en avoir $N/2$ dans chaque, d'où un macro-état $(N/2, N/2)$. 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

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

Or le nombre de molécules et la quantité de matière sont reliées par $N = n\mathcal{N}_A$ et de plus $R = \mathcal{N}_A k_B$, 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 :

$$\Delta H \underset{\substack{\uparrow \\ \text{1er P}}}{=} Q \underset{\substack{\uparrow \\ \text{solide}}}{=} C(T_\infty - T_0)$$

Bilan d'entropie :

$$\Delta S \underset{\substack{\uparrow \\ \text{2nd P}}}{=} \frac{Q}{T_\infty} + S_{\text{cr}} \underset{\substack{\uparrow \\ \text{solide}}}{=} C \ln \frac{T_\infty}{T_0}$$

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 :

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

Ainsi, au total sur la transformation,

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

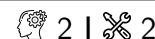
Les deux transformations partant du même état initial pour aboutir au même état final, l'expression de la variation d'entropie est la même que précédemment, d'où

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

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.

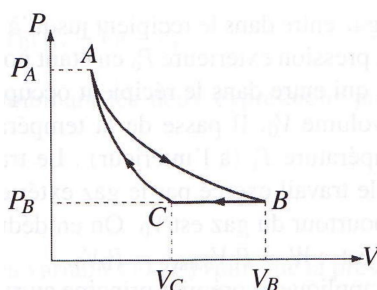


Figure 1 – Cycle étudié vu dans le diagramme de Watt.

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.

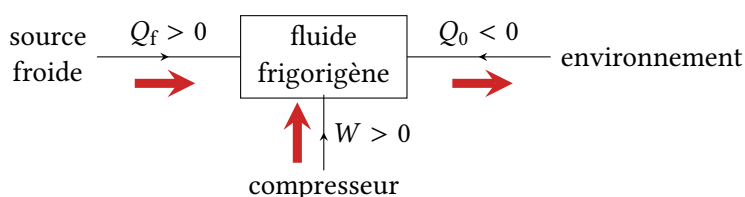


Figure 2 – Diagramme des échanges d'un réfrigérateur ditherme. Les flèches épaisses représentent le sens réel des échanges énergétiques, les flèches fines leur sens réel.

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.

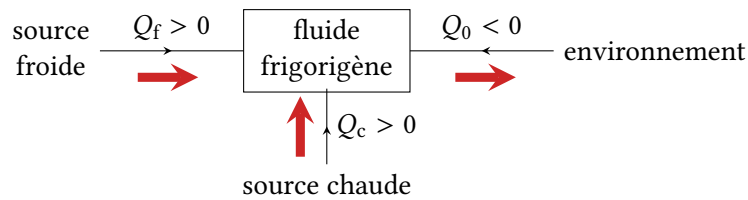


Figure 3 – Diagramme des échanges d'un réfrigérateur à absorption. Les flèches épaisses représentent le sens réel des échanges énergétiques, les flèches fines leur sens réel.

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 !