

# Le second principe

①

## Exercice 1

Système: {A; B}

Analyse:

Quaonifugé  $Q = 0 \text{ J}$

Solide  $W = 0 \text{ J}$

1<sup>er</sup> Principe:  $\Delta U = W + Q = 0 \text{ J}$

Additivité de U  $\Delta U = \Delta U_A + \Delta U_B = 0 \text{ J}$

Phases condensées  $m_A c_A (T_F - T_A) + m_B c_B (T_F - T_B) = 0$

$$T_F = \frac{m_A c_A T_A + m_B c_B T_B}{m_A c_A + m_B c_B} = 344 \text{ K} = 71^\circ \text{C}$$

Variation d'entropie

Additivité de S  $\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B$

Phases condensées  $\Delta S = m_A c_A \ln \frac{T_F}{T_A} + m_B c_B \ln \frac{T_F}{T_B} = 1,53 \text{ J/K}$

Entropie échangée

Quaonifugé  $S_e = 0 \text{ J/K}$

Second principe:  $\Delta S = S_e + S_c = S_c$

$$S_c = 1,53 \text{ J/K} > 0$$

La transformation est irréversible.

(2)

Exercice 2.Système: les gaz ① et ②Equation d'état:  $PV = nRT$ 1. Paramètres à l'état final• Equilibre mécanique :  $P_1 = P_2 = P_F$ • Compartment 2Le gaz parfait subit une transformation adiabatique quasi statique  $\Rightarrow$  loi de Laplace  $P_0 V_0^\gamma = P_2 V_2^\gamma$ 

$$\Rightarrow V_2 = (P_0/P_F)^{1/\gamma} \cdot V_0$$

$$\text{Equation d'état } nR = \frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{P_F V_2}{T_2} = \frac{P_F}{T_2} \left( \frac{P_0}{P_F} \right)^{1/\gamma} V_0$$

$$\Rightarrow T_2 = T_0 \left( \frac{P_F}{P_0} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

• Compartment 1Le volume total est constant  $2V_0 = V_1 + V_2$ 

$$\Rightarrow V_1 = V_0 \left[ 2 - (P_0/P_F)^{1/\gamma} \right]$$

$$\text{Equation d'état } nR = \frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{P_F V_1}{T_1}$$

$$\Rightarrow T_1 = \frac{T_0 P_F}{P_0} \left[ 2 - \left( \frac{P_0}{P_F} \right)^{1/\gamma} \right]$$

2. Energie fournieAnalyse: Calorifugée  $Q = 0J$ Volume total constant  $W = 0J$ La résistance restitue l'énergie électrique reçue au gaz par effet Joule  $W_e$ 1<sup>er</sup> Principe:  $\Delta U = W + Q + W_e = W_e$ Additivité de  $U$   $\Delta U = W_e = \Delta U_1 + \Delta U_2$ 1<sup>re</sup> loi de Joule  $\Delta U = W_e = \frac{nR}{\gamma-1} [T_1 + T_2 - 2T_0]$ 

$$\text{Equation d'état } W_e = \frac{P_0 V_0}{\gamma-1} \left[ \frac{T_1 + T_2}{T_0} - 2 \right]$$



(3)

3) Variation d'entropieAdditivité de S :  $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$ Le compartiment 2 subit une transformation adiabatique quasistatique  $\Delta S_2 = 0 \text{ J/K}$ .

Gaz parfait 
$$\Delta S_1 = \frac{nR\gamma}{\gamma-1} \ln \frac{T_1}{T_0} - nR \ln \frac{P_1}{P_0}$$

Equation d'état 
$$\Delta S = \frac{P_0 V_0}{T_0} \left[ \frac{1}{\gamma-1} \ln \frac{T_1}{T_0} - \ln \frac{P_1}{P_0} \right]$$

Exercice 3

Système : 1 mole de GP

Equation d'état :  $PV = RT$ 1. Transformation monobare

A l'état final il y a équilibre mécanique

$$P_1 = P_0 + \frac{mg}{S} = 2 \text{ bar}$$

Transfert thermique : Calorifugée  $Q = 0 \text{ J}$ Travail : monobare  $W = -\left(P_0 + \frac{mg}{S}\right)(V_1 - V_0)$ 1-Principe :  $\Delta U = W + Q = W$ 1-loi de Joule  $\Delta U = \frac{5}{2}R(T_1 - T_0) = -P_1(V_1 - V_0)$ 

Equation d'état 
$$T_1 = \frac{2}{5} P_1 V_0 - \frac{2}{5} T_1 + T_0$$

d'où 
$$T_1 = \frac{5}{7} \left( \frac{2}{5} \frac{P_1 T_0}{P_0} + T_0 \right) = 386 \text{ K}$$

Equation d'état 
$$V_1 = \frac{RT_1}{P_1} = 16 \text{ l} \quad V_0 = 25 \text{ l}$$

Variation d'entropie

Gaz parfait 
$$\Delta S = c_p \ln \frac{T_1}{T_0} - R \ln \frac{P_1}{P_0}$$

Relation de Meyer 
$$\Delta S = (c_v + R) \ln \frac{T_1}{T_0} - R \ln \frac{P_1}{P_0} = 1,57 \text{ J/K}$$

(4)

Entropie échangée  
Calorifugée

$$S_e = 0 \text{ J/K}$$

2° Principe  $\Delta S = S_e + S_c = S_c = 1,57 \text{ J/K}$   
La transformation est irréversible

2. Transformation adiabatique réversible

Pour un gaz parfait Loi de Laplace :  $PV^\gamma = \text{cte}$   
avec  $\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{C_v + R}{C_v} = \frac{7}{5}$

d'où  $P_2 = P_1 (V_1/V_0)^\gamma = 1,07 \text{ bar}$

Equation d'état  $T_2 = \frac{P_2 V_0}{R} = 322 \text{ K}$

Variation d'entropie

Adiabatique réversible

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = 0 \text{ J/K}$$

Transformation isochore monotherme

Isochore  $V_3 = V_0$

Equilibre thermique  $T_3 = T_0$

Equation d'état  $P_3 = P_0$

Variation d'entropie

$E_3 \equiv E_0$   $\Delta S_{1 \rightarrow 3} = -\Delta S_{0 \rightarrow 1} = -1,57 \text{ J/K}$

or  $\Delta S_{1 \rightarrow 3} = \Delta S_{1 \rightarrow 2} + \Delta S_{2 \rightarrow 3} = \Delta S_{2 \rightarrow 3} = -1,57 \text{ J/K}$

Entropie échangée pour 2 → 3

Transformation monotherme

$$S_e = \frac{Q}{T_0}$$

Isochore  $W = 0$

1° Principe  $\Delta U = W + Q = Q$

1° loi de Joule  $S_{e, 2 \rightarrow 3} = \frac{5}{2} R \left(1 - \frac{T_2}{T_0}\right) = -1,53 \text{ J/K}$

2° Principe :  $S_{c, 2 \rightarrow 3} = \Delta S_{2 \rightarrow 3} - S_{e, 2 \rightarrow 3} = 0,02 \text{ J/K}$



(5)

Exercice 4Système eau + glaceEquation d'état : phase condensée  $V = \text{const.}$ 1. Composition finaleTransformation adiabatique  $Q = 0 \text{ J}$ Isobare  $Q = \Delta H = 0 \text{ J}$ H additive  $\Delta H = \Delta H_g + \Delta H_e = 0 \text{ J}$ 

Le transfert thermique cédé par le refroidissement de l'eau permet de faire fondre la glace.

Quantité de chaleur nécessaire pour faire fondre toute la glace à  $P_{\text{ext}}$   $Q_g = m_g L_f = 168 \text{ kJ}$ Quantité de chaleur cédée par l'eau qui refroidit à  $0^\circ\text{C}$   $Q_e = m_e c (T_0 - T_f) = -84 \text{ kJ}$  $|Q_e| < Q_g$  il reste de la glace

$$Q = \Delta H = m_e c (T_0 - T_f) + x L_f = 0$$

$$x = \frac{m_e c (T_f - T_0)}{L_f} = 0,25 \text{ kg}$$

on a donc  $0,25 \text{ kg}$  de glace et  $1,25 \text{ kg}$  d'eau à  $0^\circ\text{C}$ 2. Variation d'entropieAdditivité de S  $\Delta S = \Delta S_e + \Delta S_g$ Phase condensée  $\Delta S_e = m_e c \ln \frac{T_0}{T_f}$ Changement d'état monotherme  $\Delta S_g = x \frac{L_f}{T_0}$ 

$$\Delta S = m_e c \ln \frac{T_0}{T_f} + x \frac{L_f}{T_0} = 10,7 \text{ J/K}$$

Entropie échangée Adiabatique  $S_e = 0 \text{ J/K}$ 2<sup>e</sup> principe  $\Delta S = S_e + S_c = S_c > 0$ 

La transformation est irréversible.

Exercice 5.Système : l'eauEquation d'état : Gaz : GP  $PV = nRT$ Liquide : phase condensée  $V = \text{cst}$ Transformation : EI : Vapeur saturante  $\rightarrow$  EF  $T_f, V$   
 $T_1; V; P_1$ Le récipient est indéformable  $V = \text{cst}$ Etat final d'équilibre thermique  $T_f = T_0$ On fait l'hypothèse qu'à l'état final il n'y a que de la vapeur d'eauEquation d'état  $P_f = \frac{nRT_0}{V} = \frac{P_1 T_0}{T_1} = 15,4 \text{ bars} > P(T_0)$   
L'hypothèse n'est donc pas valable  $T_1$ On fait l'hypothèse d'un équilibre liquide-vapeurSoit  $x_v$  le titre en vapeur on a donc

$$V = m x_v v_v + m(1 - x_v) v_L$$

$$x_v = \frac{V/m - v_L}{v_v - v_L} = \frac{v_{v1} - v_{Lf}}{v_{v2} - v_{Lf}} = 5,81 \cdot 10^{-3}$$

(En effet à l'état initial on a de la vapeur saturante  
 $V/m = v_{v1}$ )on a  $0 < x_v < 1$  l'hypothèse est valable.Le transfert thermiqueTransformation isochore  $W = 0 \text{ J}$ 1<sup>er</sup> principe  $\Delta U = W + Q = Q$ 

U est une fonction d'état

$$U_I = H_I - P_I V = \frac{V}{v_{v1}} h_{v1} - P_I V = 26,07 \text{ kJ}$$

$$U_F = H_F - P_F V = \frac{V}{v_{v1}} (x_v h_{vf} + (1 - x_v) h_{Lf}) - P_F V$$
  
 $= 5,4 \text{ kJ}$

$$\Delta U = U_F - U_I = Q = -20,7 \text{ kJ}$$



(7)

Variation d'entropie $S$  est une fonction d'état

$$\Delta S = S_F - S_I$$

$$\Delta S = \frac{V}{v_{v1}} \left[ x_v S_{v2} + (1 - x_v) S_{L2} - S_{v1} \right]$$

$$= -47,1 \text{ J/K}$$

Entropie échangée

Transformation isotherme

$$S_e = \frac{Q}{T_0} = -55,5 \text{ J/K}$$

2. Principe  $\Delta S = S_e + S_c$ 

$$S_c = \Delta S - S_e = 8,4 \text{ J/K} > 0$$

La transformation est irréversible

Exercice 6Système : 1 mole de  $\text{GO}_2$ Equation d'état :  $P(V-b) = RT$ 

1. Transformation : adiabatique réversible

$$E \rightarrow V_1 = 10b \longrightarrow EF \quad V_F = 20b$$

$$T_1 = 300 \text{ K}$$

Pression initiale

Equation d'état

$$P_1 = \frac{RT_1}{V_1 - b} = 138,6 \text{ bars}$$

Pression et température finalesTransformation adiabatique réversible  $\Delta S = 0 \text{ J/K}$ 

S fonction d'état

$$S_1 = S_F$$

$$\frac{3}{2} R \ln \frac{T_F}{T_1} + R \ln \frac{V_F - b}{V_1 - b} = 0$$

$$T_F = T_1 \exp \left( \frac{2}{3} \ln \left( \frac{V_F - b}{V_1 - b} \right) \right) = 182 \text{ K}$$

Equation d'état

$$P_F = \frac{RT_F}{V_F - b} = 40 \text{ bars}$$

(8)

Le travail

1<sup>er</sup> Principe  $\Delta U = W + Q$

Adiabatique  $Q = 0 \text{ J}$

$$W = \Delta U = U_F - U_I = \frac{3}{2} R (T_F - T_I) = -1,47 \text{ kJ}$$

2. Detente de Joule Gay Lussac.

Caractéristique  $\Delta U = 0 \text{ J}$

$$\Rightarrow T_F' = T_I$$

Equation d'état : 
$$P_F' = \frac{R T_F'}{V_F - b} = 66 \text{ bars}$$

Variation d'entropie

$$\Delta S = R \ln \frac{V_F - b}{V_I - b} = 6,21 \text{ J/K}$$

Entropie échangée

Detente adiabatique  $S_e = 0 \text{ J/K}$

2<sup>e</sup> Principe  $\Delta S = S_e + S_c$

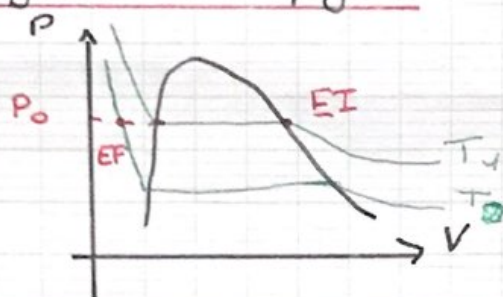
$$\Delta S = S_c = R \ln \frac{V_F - b}{V_I - b} = 6,21 \text{ J/K}$$



(9)

Exercice 7

Système : l'eau

Equation d'état : Gaz  $PV = nRT$   
liquide  $V = \text{const}$ a) Diagramme de Clapeyron.b) Transfert thermiqueMonobare  $Q = \Delta H$ 

$H$  est une fonction d'état, sa variation ne dépend pas du chemin suivi, on envisage une liquéfaction monotherme monobare puis un refroidissement du liquide incompressible.

$$Q = \Delta H = -m L_v + m c_L (T_0 - T_1) = -1308 \text{ kJ}$$

Le travail

Monobare

$$W = -P_0 (V_2 - V_1)$$

$$W = -P_0 m (v_0 - v_1) = 83,4 \text{ kJ}$$

Variation d'énergie interne

1<sup>er</sup> Principe :  $\Delta U = W + Q = -1224,6 \text{ kJ}$

c) Bilan entropique

$S$  est une fonction d'état on envisage la même transformation que pour le calcul de  $\Delta H$

$$\Delta S = -m \frac{L_v}{T_1} + m c_L \ln \frac{T_0}{T_1} = -3,56 \text{ J/K}$$

Entropie échangée

Transformation monobasse monotherme :

$$S_e = \frac{Q}{T_0} = \frac{\Delta H}{T_0} = -4,49 \text{ J/K}$$

2<sup>e</sup> Principe

$$\Delta S = S_c + S_e$$

$$S_c = \Delta S - S_e = 0,93 \text{ J/K} > 0$$

Transformation irréversible.