

## Deuxième principe de la thermodynamique

### 1 Second principe

#### Exercice 1

Réaliser un bilan d'entropie (calculer la variation d'entropie, l'entropie échangée, l'entropie créée dans l'ordre le plus judicieux) dans les cas suivants :

1. Système en évolution adiabatique réversible entre les états A et B.
2. Système en évolution isotherme réversible entre les états A et B. (GP)
3. Système en évolution isochore réversible entre les états A et B. (GP ou phase condensée)
4. Système en évolution isobare réversible entre les états A et B. (GP ou phase condensée)

#### Exercice 2

Réaliser un bilan d'entropie dans les évolutions adiabatiques suivantes :

1. Gaz parfait en évolution adiabatique irréversible entre les états A et B.
2. Gaz parfait subissant une détente de Joule Gay Lussac. Est-il possible de réaliser une compression de Joule-Gay Lussac ?
3. Gaz parfait subissant une détente de Joule Thomson (= Joule Kelvin).

#### Exercice 3 Gaz parfait en évolution au contact d'un thermostat

Une mole d'Hélium, assimilé à un gaz parfait, est contenue dans un récipient indilatable aux parois diathermanes, à la température initiale  $T_0 = 300$  K. Le récipient est alors plongé dans un thermostat de température  $T_1 = 273$  K.

1. Déterminer l'état final du gaz renfermé dans le cylindre.
2. Déterminer le travail et le transfert thermique reçu par le gaz entre l'état initial et l'état final.
3. Réaliser un bilan d'entropie (calculer la variation d'entropie, l'entropie échangée, l'entropie créée dans l'ordre le plus judicieux).

#### Exercice 4 Gaz parfait en évolution au contact d'un thermostat

On envisage un cylindre vertical de section  $S$  en contact permanent avec un thermostat à la température  $T_0$ .

La pression de l'air extérieur est notée  $P_0$ , supposée constante, et on néglige la masse du piston.

Sous le piston refermant ce cylindre se trouvent  $n$  moles de GP dans un volume  $V_0$ .

On dépose sur le piston une masse  $M$ .

1. Déterminer l'état final du gaz renfermé dans le cylindre.
2. Déterminer le travail et le transfert thermique reçu par le gaz entre l'état initial et l'état final.
3. Réaliser un bilan d'entropie (calculer la variation d'entropie, l'entropie échangée, l'entropie créée dans l'ordre le plus judicieux).

#### Exercice 5 Refroidissement d'une phase condensée à l'air ambiant

On considère un solide de masse  $m$  et de chaleur massique  $c$  porté à la température  $T_1$  dans un four.

Sorti du four et on le laisse atteindre un nouvel état d'équilibre thermodynamique au contact de l'air ambiant ( $P_{atm}, T_0$ ).

Réaliser un bilan d'entropie (calculer la variation d'entropie, l'entropie échangée, l'entropie créée dans l'ordre le plus judicieux).

#### Exercice 6 (\*) Chauffage d'une masse d'eau

Donnée : chaleur massique de l'eau supposée indépendante de la température :  $c = 4180 \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ .

1. Une masse de un kilogramme d'eau à 273 K est mise en contact avec un thermostat à la température de 373 K. Quelle est, lorsque l'eau a atteint 373 K, l'entropie créée par l'eau ?
2. Si la masse d'eau est mise en contact, d'abord avec un thermostat à 323 K, puis avec celui à 373 K, quelle est l'entropie créée par l'eau ?
3. Comment l'eau pourrait-elle être chauffée de 273 K à 373 K, l'entropie créée étant la plus faible possible ?

### Exercice 7 Étude d'une pompe à chaleur

Dans une pompe à chaleur, l'air (assimilable à un gaz parfait) décrit un cycle ABCDA constitué par les transformations réversibles suivantes :

- AB : chauffage isochore jusqu'à la température  $T_1 = 293 \text{ K}$ .
- BC : compression isotherme, le volume en C étant  $V_C = 0,38 \text{ m}^3$ .
- CD : refroidissement isochore jusqu'à  $T_{ext}$ .
- DA : détente isotherme.

Données :  $P_A = 10^5 \text{ Pa}$  ;  $V_A = 1,4 \text{ m}^3$  ;  $T_A = T_{ext} = 263 \text{ K}$  ;  $C_{V,m}(air) = 20,8 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .

1. Représenter le cycle dans le diagramme de Clapeyron.
2. Calculer numériquement les variations d'entropie du gaz pour chaque partie du cycle.

### Exercice 8 Cycle réversible

Une mole d'un gaz parfait décrit le cycle réversible suivant :

- Partant d'un état  $P_0, V_0, T_0$ , le gaz est comprimé de manière isotherme jusqu'à l'état de volume  $\frac{V_0}{2}$ .
- Ensuite il subit une transformation isobare jusqu'à ce que son volume revienne à  $V_0$ .
- Il suit ensuite une transformation isochore le ramenant dans l'état  $P_0, V_0, T_0$ .

1. Représenter le cycle dans le diagramme de Clapeyron en précisant les valeurs  $P, V, T$  à la fin de chaque transformation.
2. Préciser pour chaque transformation les valeurs de  $W_i, Q_i, \Delta U_i$  et  $\Delta S_i$ . Faire un bilan énergétique et entropique du cycle.
3. Combien de sources de chaleur faut-il pour décrire le cycle ? Préciser les températures de ces sources.

### Exercice 9 Variation d'entropie lors d'un mélange eau liquide-glace

Données : chaleur massique de l'eau  $c = 4,18 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$  ; chaleur latente de fusion de la glace  $L = 336 \text{ kJ.kg}^{-1}$ .

Dans un récipient parfaitement calorifugé, on place une masse  $M = 1 \text{ kg}$  d'eau à  $\theta_1 = 20^\circ\text{C}$  et une masse  $m = 500 \text{ g}$  de glace à  $0^\circ\text{C}$ .

Déterminer :

1. la température et la composition du mélange à l'équilibre ;
2. la variation d'entropie de la masse d'eau :
  - (a) initialement à l'état liquide ;
  - (b) initialement à l'état solide.
3. La transformation est-elle réversible ?

### Exercice 10 Compression adiabatique brutale

Une mole d'un gaz parfait de capacité thermique à volume constant  $C_{V,m} = \frac{5R}{2}$  est contenue dans un cylindre vertical calorifugé comportant un piston mobile calorifugé de section  $S = 0,01 \text{ m}^2$  en contact avec une atmosphère extérieure à la pression constante  $P_0 = 1 \text{ bar}$ . Initialement, le piston est libre et le gaz est en équilibre dans l'état  $E_0$ , sa température vaut  $T_0 = 300 \text{ K}$  et son volume vaut  $V_0$ . On donne  $R = 8,314 \text{ J.K.mol}^{-1}$  et  $g = 9,81 \text{ m.s}^{-1}$ .

1. On pose sur le piston une masse  $M = 102 \text{ kg}$  et on laisse le système évoluer.
  - (a) Déterminer  $P_1, T_1$  et  $V_1$  et lorsqu'on atteint un nouvel état d'équilibre  $E_1$ .
  - (b) Calculer la variation d'entropie du gaz  $\Delta S_{01}$ .
2. Pour ramener le système dans son état initial, on supprime la surcharge et on déplace lentement le piston pour faire subir au gaz une détente réversible dans le cylindre calorifugé jusqu'à l'état  $E_2(P_2, T_2, V_2 = V_0)$ . On bloque ensuite le piston, on supprime l'isolation thermique du cylindre et on met le système en contact avec un thermostat ( $T_0$ ). Le système évolue jusqu'à l'état d'équilibre  $E_3(P_3, T_3, V_3 = V_0)$ .
  - (a) Déterminer  $P_2, T_2$  et  $V_2$  lorsqu'on atteint un nouvel état d'équilibre  $E_2$ .
  - (b) Calculer la variation d'entropie du gaz  $\Delta S_{12}$ .
  - (c) Déterminer  $P_3, T_3$  et  $V_3$  lorsqu'on atteint un nouvel état d'équilibre  $E_3$ .
  - (d) Calculer les variations d'entropie du gaz  $\Delta S_{23}$  puis  $\Delta S_{13}$  puis l'entropie créée au cours de l'évolution de  $E_1$  vers  $E_3$ . Commenter.

### Exercice 11 Apport de chaleur par une résistance électrique

Un récipient à parois rigides et calorifugées contient deux gaz parfaits diatomiques séparés par une paroi verticale intérieure adiabatique pouvant se déplacer sans frottement ; les volumes occupés par chaque gaz A et B peuvent donc varier. Initialement, les paramètres pour chacun des deux gaz sont :  $P_0 = 10^5$  Pa,  $T_0 = 300$  K,  $V_0 = 1$  L.

Un générateur électrique fournit l'énergie au gaz A par l'intermédiaire d'un conducteur ohmique, de résistance  $R_0 = 10$   $\Omega$ , de capacité thermique négligeable, parcouru par un courant continu d'intensité  $I = 1$  A, pendant une durée  $\tau$  au bout de laquelle le volume de gaz A atteint la valeur  $V_{Af} = 1,1$  L.

L'état final de cette évolution supposée réversible est défini par les valeurs :  $V_{Af}$ ,  $V_{Bf}$ ,  $P_{Af}$ ,  $P_{Bf}$ ,  $T_{Af}$ ,  $T_{Bf}$ .

1. Calculer la pression finale et la température finale dans chacun des compartiments A et B.
2. Déterminer le travail reçu par le gaz du compartiment B.
3. Déterminer  $r$ .
4. Quelle est la variation d'entropie du gaz de chacun des compartiments ?

### Exercice 12 Cylindre horizontal

Un cylindre fermé à ses deux extrémités, d'axe horizontal, est divisé en deux compartiments A et B par un piston mobile sans frottement. Les parois du cylindre sont adiabatiques. On néglige la capacité calorifique du cylindre et du piston. Chaque compartiment renferme le même nombre de moles ( $n = 0,4$  mol) de dihydrogène assimilable à un gaz parfait de coefficient  $\gamma = 1,4$ .

On suppose le piston faiblement conducteur de la chaleur. On donne l'état initial dans les deux compartiments :

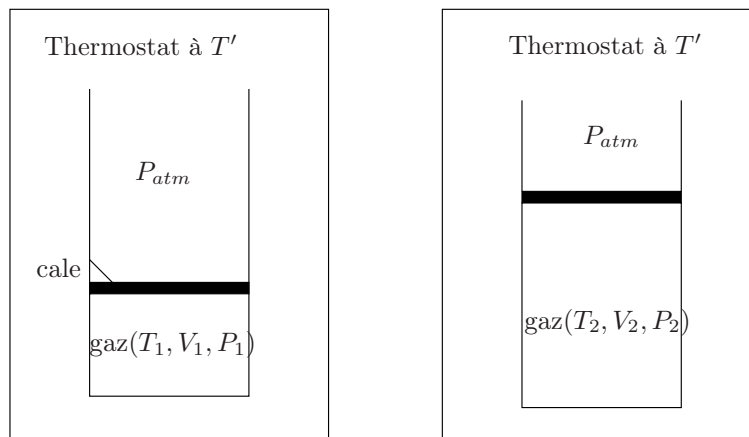
A :  $V_{A1}$ ,  $P_1 = 1$  bar,  $T_{A1} = 400$  K ; B :  $V_{B1}$ ,  $P_1 = 1$  bar,  $T_{B1} = 250$  K

Après un certain laps de temps, un nouvel équilibre thermodynamique est atteint. L'état final est alors caractérisé par (A :  $V_{A2}$ ,  $P_{A2}$ ,  $T_{A2}$ ) et (B :  $V_{B2}$ ,  $P_{B2}$ ,  $T_{B2}$ ).

1. Déterminer l'état final de chaque compartiment.
2. Déterminer le travail et le transfert thermique reçus par le dihydrogène contenu dans le compartiment B.
3. Déterminer la variation d'entropie de l'univers (tout l'hydrogène contenu dans le cylindre). En déduire  $S_{univers}$ .

### Exercice 13 \* Évolution brutale d'un gaz parfait

Soit un système constitué de  $n$  moles d'un gaz parfait de capacité thermique molaire à volume constant  $C_{Vm}$ . Le gaz est contenu dans un cylindre vertical de section  $S$  placé dans un thermostat imposant la température  $T'$  (les parois du cylindre sont diathermanes). La pression au-dessus du cylindre est constante et vaut  $P_{atm}$ . Le piston est initialement bloqué par une cale à un volume  $V_1$  connu.



1. Déterminer l'état d'équilibre initial 1 du système.

La cale est libérée à  $t = 0$  et le système évolue brutalement vers l'état d'équilibre final 2.

2. Peut-on qualifier la transformation de quasi-statique ? isochore ? monobare ? isobare ? monotherme ? isotherme ? adiabatique ?
3. Déterminer l'état d'équilibre final 2.
4. Déterminer le travail reçu par le gaz lors de la transformation, en déduire le transfert thermique reçu par le gaz lors de la transformation.

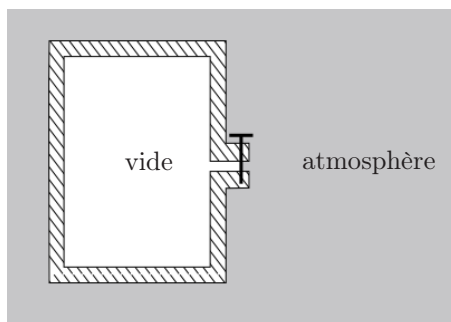
1. À l'aide d'un bilan entropique, déterminer l'entropie créée au cours de la transformation. On posera  $x = \frac{P_{atm}}{P_1} = \frac{P_{atm}V_1}{nRT'}$ . Montrer que cette grandeur est positive et commenter.

### Exercice 14 \* Évolution quasistatique d'un gaz parfait

On reprend l'exercice précédent mais en enlevant très progressivement la cale (constituée par exemple d'un grand nombre de grains de sable, qu'on enlève un à un). Reprendre toutes les questions de l'exercice précédent. Commenter.

### Exercice 15 (\*) Enceinte vide

On considère une enceinte calorifugée de capacité  $V$  dans laquelle règne un vide absolu. On ouvre la vanne de l'enceinte et, sous l'effet de la pression atmosphérique, celle-ci se remplit d'air.



On note  $p_a$  la pression de l'atmosphère et  $T_a$  sa température.

On s'intéresse au gaz qui emplit l'enceinte à l'état final ( $f$ ).

1. Déterminer la température initiale  $T_i$  et la pression initiale  $p_i$  du système. De même, déterminer le volume final  $V_f$  et la pression finale  $p_f$  du système.
2. Déterminer le travail  $W$  reçu par le système entre l'état initial ( $i$ ) et l'état final ( $f$ ).

On modélise l'air par un gaz parfait de coefficient  $\gamma(> 1)$ .

3. En appliquant le premier principe, déterminer la température finale  $T_f$  du système.
4. À l'aide d'un bilan entropique, déterminer l'entropie créée au cours de la transformation. Montrer que cette grandeur est positive et commenter.

### Exercice 16 (\*) Échange thermique lent

Un solide de capacité thermique  $C_1$  et de température initiale  $T_{01}$  est mis en contact successivement avec  $N$  sources de températures  $T_n = T_{01} + n \left( \frac{T_{02} - T_{01}}{N} \right)$ . Il subit  $N \gg 1$  transformations et passe par  $N$  états d'équilibre  $E_n$  jusqu'à atteindre la température  $T_{02}(> T_{01})$ .

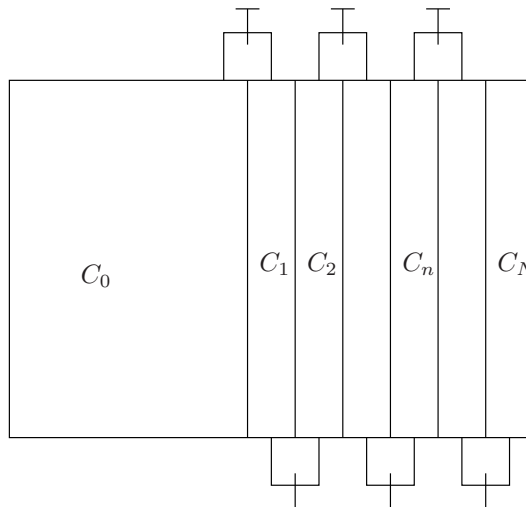
1. Calculer l'entropie créée lors de la transformation  $E_n \rightarrow E_{n+1}$ .
2. On pose  $\varepsilon_n = \frac{T_{02} - T_{01}}{NT_n} = \frac{T_{n+1} - T_n}{T_n}$  à l'aide d'un développement limité montrer que cette entropie créée s'écrit :

$$S_{cn \rightarrow n+1} \approx C_1 \frac{\varepsilon_n^2}{2}$$

3. Montrer que l'entropie globale créée lors du passage  $E_1 \rightarrow E_N$  tend vers 0 si  $N$  tend vers l'infini. Commenter.

### Exercice 17 (\*) Décomposition lente de la détente de Joule-Gay Lussac

On considère le dispositif suivant : un récipient calorifugé est partagé en  $N + 1$  compartiments  $C_n$  ( $n \in [0; N]$ ) calorifugés et communiquant par des petits robinets ; le volume de  $C_0$  est  $V_0$  et le volume des autres compartiments est  $\frac{V_0}{N}$ .



Initialement, le compartiment  $C_0$  contient une mole de gaz parfait dans l'état  $E_0$ , à la température  $T_0$  et à la pression  $p_0$  ; les autres compartiments sont vides. On ouvre successivement les robinets en attendant à chaque fois que l'équilibre  $E_n$  soit atteint. La température est alors  $T_n$  et la pression est  $p_n$ .

1. Déterminer les températures  $T_n$ , les pressions  $p_n$  et les volumes  $V_n$  occupés lors des états  $E_n$  successifs.
2. Question indépendante de la suite : Calculer la création d'entropie  $S_{C_n \rightarrow C_{n+1}}$  entre deux états successifs. On pose  $\varepsilon_n = \frac{1}{N+n}$ . Effectuer un développement limité de  $S_{C_n \rightarrow C_{n+1}}$  et comparer au calcul de l'exercice précédent.
3. Calculer l'entropie globale créée lorsque  $N$  tend vers l'infini. Commenter.

### Exercice 18 (\*) Cycle d'un gaz parfait

Une mole d'un gaz parfait de coefficient  $\gamma = 1,4$  décrit un cycle ABCA. L'évolution AB est adiabatique et réversible. L'évolution BC est isotherme et réversible. L'évolution CA est isochore. Les évolutions BC et CA ont lieu au contact d'une source dont la température est  $T_B$ . On donne  $p_A = 1$  bar ;  $V_A = 2,0$  L ;  $T_A = 290$  K ;  $V_B = 1,0$  L.

1. Calculer  $T_B$ .
2. Déterminer les variations d'entropie lors des différentes étapes.
3. Déterminer l'entropie échangée lors de l'étape CA. En déduire l'entropie créée au cours du cycle et montrer que le sens du cycle est  $C \rightarrow B \rightarrow A$ .

## 2 Second principe et transitions de phases

### Exercice 19 (\*) Mélange d'eau sous 2 états

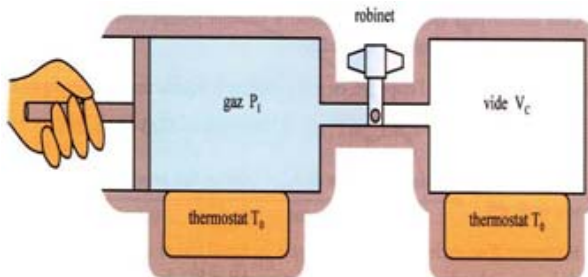
On mélange dans une enceinte calorifugée, sous une pression de 1 bar, une masse  $m_1 = 20$  g d'eau liquide à  $\theta_1 = 20^\circ\text{C}$  et  $m_2 = 100$  g de glace à  $\theta_2 = -10^\circ\text{C}$ . On donne la chaleur latente de fusion  $L_f(0^\circ\text{C}) = 335$  kJ.kg<sup>-1</sup>, la capacité thermique de l'eau liquide  $c_\ell = 4,2$  kJ.kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> et la capacité thermique de l'eau solide  $c_s = 2,1$  kJ.kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>.

1. À l'aide du premier principe, montrer que pour le contenu de l'enceinte  $\Delta H = 0$ . Calculer l'état final du système : on pourra faire un test d'hypothèses : soit l'eau est totalement sous forme de liquide, soit totalement sous forme de solide, soit composée d'un mélange liquide/solide. On calculera dans chacun des cas les caractéristiques du système à l'équilibre pour ne garder que celui qui est physiquement cohérent.
2. Calculer la variation d'entropie de l'eau dans le récipient.

### Exercice 20 Compression avec changement d'état

Une mole de gaz est placée dans une enceinte thermostatée à une température  $T_0$  inférieure à sa température critique  $T_C$ . À l'aide d'un piston mobile, on réduit progressivement le volume accessible au gaz jusqu'à obtenir sa liquéfaction totale. La pression initiale du gaz est notée  $P_1$ .

À la température  $T_0$ , la pression de vapeur saturante est notée  $P_0$  et l'enthalpie molaire de vaporisation du système  $\Delta_{vap}H_m$ . Hors de la zone d'équilibre liquide-gaz, le système est assimilé à un gaz parfait ou à une phase condensée idéale de volume molaire  $V_m$ .

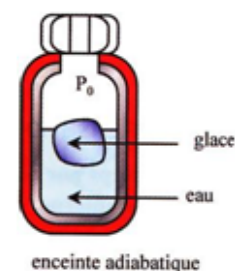


1. Représenter, dans le diagramme  $PT$ , puis dans celui de Clapeyron, l'évolution du système.
2. Effectuer un bilan énergétique complet du système en distinguant deux étapes dans la transformation.
3. Calculer la variation d'entropie du système entre l'état initial et l'état final. Que vaut la variation d'entropie du thermostat pendant cette évolution ?
4. On bloque le piston, puis on ouvre l'accès à une cavité initialement vide de volume  $V_C$ . Le volume du tube qui relie les deux parties de l'enceinte est négligé.
  - (a) Exprimer la condition portant sur  $V_C$  pour que le gaz se vaporise intégralement au cours de cette détente.
  - (b) Exprimer la fraction molaire de liquide à l'issue de la détente si la condition précédente n'est pas remplie.

### Exercice 21 Évolution d'un système diphasé

Dans une enceinte parfaitement calorifugée, on mélange une masse  $m_1$  d'eau liquide à la température  $T_{i1} = 280$  K avec une masse  $m_2$  de glace à la température  $T_{i2} = 260$  K. Sous ces deux états, le corps pur est assimilé à une phase condensée idéale. On donne les capacités thermiques massiques de la glace et de l'eau liquide, et on les suppose constantes :  $c_g = 1,10$  J.g<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> et  $c_e = 4,18$  J.g<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>.

Le système évolue sous une pression extérieure  $P_0$  constante, pour laquelle la température d'équilibre solide-liquide vaut  $T_E = 273$  K et l'enthalpie massique de fusion  $\Delta_{fus}h = 333$  J.g<sup>-1</sup>. On néglige le transfert thermique entre le système et le pressostat.



1. Prévoir qualitativement l'état final du système à l'issue de son évolution, en distinguant trois cas selon les proportions relatives de glace et d'eau liquide.
  - (a) Effectuer un bilan énergétique du système au cours de l'évolution. En déduire l'expression de la température finale  $T_F$  lorsqu'il est à l'état solide. Établir la condition sur  $m_1$  et  $m_2$  qui conduit à cet état final.
  - (b) Reprendre la démarche précédente pour un état final entièrement liquide.
2. Exprimer la fraction massique d'eau liquide lorsque le système final est diphasé.
3. On choisit  $m_1 = 500$  g et  $m_2 = 200$  g.
  - (a) Déterminer l'état final du système (température et composition).
  - (b) Déterminer la variation d'entropie de la masse d'eau initialement à l'état liquide puis celle de la masse d'eau initialement à l'état solide. La transformation est-elle réversible ?

### Exercice 22 \* Détente isochore d'une vapeur d'eau saturante

Un récipient fermé et indéformable, de volume  $V = 1$  L contient  $m = 10$  g de vapeur d'eau saturante dans l'état initial I ( $T_I = 485$  K,  $p_I = 20$  bar,  $x_{VI} = 1$ ). On le met en contact avec un thermostat de température  $T_0 = 373$  K. Le mélange est diphasique dans l'état final.

Les tables thermodynamiques de l'eau indiquent les valeurs suivantes caractérisant les courbes d'ébullition ( $x_L = 1$ ) et de rosée de l'eau ( $x_V = 1$ ) :

$T$ (K)	$p_s$ (bar)	$v_L$ (m <sup>3</sup> .kg <sup>-1</sup> )	$h_L$ (kJ.kg <sup>-1</sup> )	$s_L$ (kJ.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	$v_V$	$h_V$	$s_V$
485	20	$1,18 \cdot 10^{-3}$	909	2,45	0,100	2801	6,35
373	1	$1,04 \cdot 10^{-3}$	418	1,30	1,70	2676	7,36

- Diagramme ( $P, v$ )
  - Justifier que le volume massique est constant.
  - Représenter la transformation dans un diagramme de Clapeyron.
- État d'équilibre final  
Cette question a déjà été traitée dans le TD sur les transitions de phase. On avait trouvé, à l'état final, une fraction massique en vapeur  $x_{VF} = 0,0581$ .
- Bilan énergétique
  - Calculer la variation d'enthalpie du système lors de la transformation.
  - On admet (ou mieux, montrer) que la chaleur reçue par le fluide au cours de la transformation vaut  $Q = \Delta H - V\Delta p$ . Faire l'application numérique.
- Bilan entropique
  - Calculer la variation d'entropie du système.
  - Calculer l'entropie échangée.
  - En déduire l'entropie créée. Conclusion.

### Exercice 23 \* Vaporisation sous vide

On étudie ici la vaporisation dans le vide de  $m = 2$  g d'eau liquide. À l'état initial, l'eau est liquide à la pression atmosphérique  $P_0 = 10^5$  Pa et à la température  $T_0 = 290$  K. On introduit cette eau dans un réservoir initialement vide, de volume  $V = 5,10^{-3}$  m<sup>3</sup>.

#### Données :

La vapeur d'eau sera considérée comme un gaz parfait.  $R = 8,314$  J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>.

$M(\text{eau}) = 18$  g.mol<sup>-1</sup>.

Capacité thermique massique de l'eau liquide :  $c_l = 4,19$  kJ.K<sup>-1</sup>.kg<sup>-1</sup>.

Pression de vapeur saturante à  $T_1$  :  $P_S(T_1) = 0,46 \cdot 10^5$  Pa.

Chaleur latente massique de vaporisation de l'eau à  $T_1$  :  $L_v(T_1) \stackrel{\text{def}}{=} \Delta_{\text{vap}} h(T_1) = 2300$  kJ.kg<sup>-1</sup>.

Le réservoir et son contenu sont portés à la température  $T_1 = 350$  K par mise en contact avec un thermostat. On atteint un nouvel état d'équilibre. L'eau est alors sous forme d'un mélange liquide/vapeur.

- Diagramme ( $P, v$ )  
Représenter l'état initial et l'état final dans un diagramme de Clapeyron.
- État d'équilibre final  
Cette question a déjà été traitée dans le TD sur le premier principe. On avait trouvé, à l'état final,  $m_v = 1,42$  g et  $m_l = 0,58$  g.
- Bilan énergétique
  - Cette question a déjà été traitée dans le TD sur le premier principe. On avait trouvé  $\Delta H = mc_l(T_1 - T_0) + m_v L_v(T_1) = 3,77$  kJ.
  - On admet (ou mieux, montrer) que la chaleur reçue par le fluide au cours de la transformation vaut  $Q = \Delta H - P_S(T_1)V$ . Faire l'application numérique.
- Bilan entropique
  - Calculer la variation d'entropie du système.
  - Calculer l'entropie échangée.
  - En déduire l'entropie créée. Conclusion.



### Exercice 24 (\*) Détente d'un liquide dans le vide

On place une ampoule contenant une masse  $m = 0,01$  kg d'eau liquide dans une enceinte indéformable de volume  $V$  maintenue dans un thermostat à la température  $T_0 = 373$  K. Initialement l'enceinte est vide et l'eau dans l'ampoule est à la température  $T_0$  et sous une pression égale à la pression de vapeur saturante  $p_0 = 1$  bar. On assimile la vapeur d'eau à un gaz parfait de masse molaire  $M = 18$  g.mol<sup>-1</sup>. On donne l'enthalpie massique de vaporisation de l'eau  $l_v \stackrel{\text{def}}{=} \Delta_{\text{vap}} h(T_0) = 2,3.10^3$  kJ.kg<sup>-1</sup> à  $T_0$ . On néglige le volume massique de l'eau liquide devant celui de la vapeur d'eau.

1. Calculer la valeur particulière  $V_c$  du volume  $V$  pour que dans l'état d'équilibre final, l'eau soit à la température  $T_0$  et à la pression de vapeur saturante  $p_0$  avec un titre en vapeur  $x_{vf} = 1$ .  
Calculer pour l'évolution I→F correspondante le transfert thermique  $Q$  algébriquement reçu par l'eau. Pour cela, on calculera la variation d'enthalpie et on appliquera le premier principe.  
Déterminer alors la variation d'entropie de l'eau, l'entropie échangée et l'entropie créée ; commenter.
2. On suppose que  $V < V_c$ . Déterminer la pression et le titre massique en vapeur final.
3. Même question pour  $V > V_c$ .

### Exercice 25 Équilibre liquide-vapeur du fréon

On étudie le fréon pouvant exister sous forme liquide ou gazeuse.

Données : Chaleur latente de vaporisation : à  $\theta_1 = 0^\circ\text{C}$ ,  $L_1 = 18,7$  kJ.mol<sup>-1</sup>  
et à  $\theta_2 = -30^\circ\text{C}$ ,  $L_2 = 20,2$  kJ.mol<sup>-1</sup>  
Pression de vapeur saturante : à  $\theta_1 = 0^\circ\text{C}$ ,  $P_{s1} = 3,08$  bar  
et à  $\theta_2 = -30^\circ\text{C}$ ,  $P_{s2} = 1,00$  bar  
Capacité calorifique molaire du fréon liquide :  $c = 0,11$  kJ.mol<sup>-1</sup>

1. État initial : une mole de fréon, avec un équilibre équiolaire de vapeur et de liquide, occupant le volume  $V = 3,47$  L à la température de  $0^\circ\text{C}$ . On lui fait subir un refroidissement isochore jusqu'à  $-30^\circ\text{C}$ .
  - (a) Représenter la transformation dans un diagramme  $(P, v)$
  - (b) Déterminer la fraction de vapeur dans l'état final.
  - (c) Déterminer les variations d'enthalpie, d'énergie interne et d'entropie du fréon au cours de cette transformation.
  - (d) Déterminer le travail et la chaleur échangés par le fréon au cours de cette transformation.
2. État initial : une mole de fréon, avec un équilibre équiolaire de vapeur et de liquide, occupant  $V = 9,79$  L à la température de  $-30^\circ\text{C}$ . On lui fait subir une compression adiabatique réversible jusqu'à  $0^\circ\text{C}$ .
  - (a) Représenter la transformation dans un diagramme  $(P, v)$ .
  - (b) Déterminer la fraction de vapeur dans l'état final.
  - (c) Déterminer le volume final.
  - (d) Déterminer les variations d'enthalpie, d'énergie interne et d'entropie du fréon au cours de cette transformation.
  - (e) Déterminer le travail et la chaleur échangés par le fréon au cours de cette transformation.



## Deuxième principe de la thermodynamique

### Indication 6

- $S_c = mc \left[ \ln \left( \frac{T_2}{T_0} \right) - \left( \frac{T_2 - T_0}{T_2} \right) \right] = 184 \text{ J.K}^{-1}$
- $S_c = mc \left[ \ln \left( \frac{T_2}{T_0} \right) - \left( \frac{T_2 - T_1}{T_2} \right) - \left( \frac{T_1 - T_0}{T_1} \right) \right] = 98 \text{ J.K}^{-1}$

### Indication 7

- $\Delta S_{AB} = \frac{P_A V_A C_{Vm}}{RT_A} \ln \left( \frac{T_1}{T_A} \right) = 144 \text{ J.K}^{-1}$ ;  $\Delta S_{BC} = \frac{P_A V_A}{T_A} \ln \left( \frac{V_C}{V_A} \right) = -694 \text{ J.K}^{-1}$ ;  
 $\Delta S_{CA} = \frac{P_A V_A C_{Vm}}{RT_A} \ln \left( \frac{T_A}{T_1} \right) = -144 \text{ J.K}^{-1}$ ;  $\Delta S_{AD} = \frac{P_A V_A}{T_A} \ln \left( \frac{V_A}{V_C} \right) = 694 \text{ J.K}^{-1}$ .

### Indication 8

- $T_B = T_0$ ;  $V_B = V_0/2$ ;  $P_B = 2P_0$ ;  $P_C = 2P_0$ ;  $V_C = V_0$ ;  $T_C = 2T_0$
- $\Delta_{AB}U = 0$ ;  $W_{AB} = RT_0 \ln 2 = -Q_{AB}$ ;  $\Delta_{AB}S = -R \ln 2$ ;  $W_2 = -P_0 V_0 = -RT_0$ ;  $\Delta_{BC}U = \frac{RT_0}{\gamma - 1}$ ;  $Q_{BC} = \frac{\gamma RT_0}{\gamma - 1}$ ;  $\Delta_{BC}S = \frac{\gamma R}{\gamma - 1} \ln 2$ ;  $W_{CA} = 0$ ;  $\Delta_{CA}U = Q_{CA} = -\frac{RT_0}{\gamma - 1}$ ;  $\Delta_{CA}S = -\frac{R}{\gamma - 1} \ln 2$ ;  $\Delta_{cycle}U = 0$ ;  
 $\Delta_{cycle}S = 0$
- $T_{s1} = T_0$ ;  $T_{s2} = T_{s3} = \frac{T_0}{\ln 2}$

### Indication 9

- $\theta_f = 0^\circ\text{C}$ ;  $x = \frac{Mc(T_1 - T_0)}{mL_f} = 0,5$
- (a)  $\Delta S_{eau} = Mc \ln \left( \frac{T_0}{T_1} \right) = -297 \text{ J.K}^{-1}$   
 (b)  $\Delta S_{glace} = \frac{xmL_f}{T_0} = 308 \text{ J.K}^{-1}$   
 $S_{cunivers} = \Delta S_{univers} = \frac{xmL_f}{T_0} = 11 \text{ J.K}^{-1}$

### Indication 10

- (a)  $E_1(2 \text{ bar}, 386 \text{ K}, 16 \text{ L})$   
 (b)  $\Delta S_{01} = \frac{7R}{2} \ln \left( \frac{T_1}{T_0} \right) - R \ln \left( \frac{P_1}{P_0} \right) = 1,56 \text{ J.K}^{-1} = S_{c01}$
- (a)  $E_2(1,08 \text{ bar}, 323 \text{ K}, 24,9 \text{ L})$   
 (b)  $\Delta S_{12} = 0$   
 (c)  $E_3(1 \text{ bar}, 300 \text{ K}, 24,9 \text{ L}) = E_0$   
 (d)  $\Delta S_{23} = \frac{5R}{2} \ln \left( \frac{T_3}{T_2} \right) = -1,56 \text{ J.K}^{-1}$ ;  $S_{c23} = \frac{5R}{2} \left( \ln \left( \frac{T_0}{T_2} \right) - \left( \frac{T_0 - T_2}{T_0} \right) \right) = 0,07 \text{ J.K}^{-1}$

### Indication 11

- $P_f = 1,116 \text{ bar}$ ;  $T_{Af} = 383 \text{ K}$ ;  $T_{Af} = 313 \text{ K}$
- $W_B = 10,8 \text{ J}$
- $\tau = \frac{P_0 V_0}{R_0 I^2 (\gamma - 1)} \left( \frac{T_{Af} + T_{Bf}}{T_0} - 2 \right) = 8,8 \text{ s}$
- $\Delta S_A = \frac{P_0 V_0}{T_0} \left( \frac{1}{\gamma - 1} \left( \frac{T_{Af}}{T_0} \right) + \ln \left( \frac{V_{Af}}{V_0} \right) \right) = 0,235 \text{ J.K}^{-1}$ ;  $\Delta S_B = 0$

### Indication 12

1.  $\Delta U = 0$ ;  $T_2 = \frac{T_{A1} + T_{A2}}{2} = 325 \text{ K}$ ;  $P_2 = P_1$
3.  $\Delta S_{univers} = \frac{\gamma n R}{\gamma - 1} \ln \left( \frac{T_2^2}{T_{A1} T_{B1}} \right) = 0,637 \text{ J.K}^{-1}$

### Indication 13

1.  $T_1 = T'$ ;  $P_1 = \frac{nRT'}{V_1}$
3.  $P_2 = P_{atm}$ ;  $T_2 = T'$ ;  $V_2 = \frac{nRT'}{P_{atm}}$
4.  $W = -nRT' + P_{atm}V_1$ ;  $Q = -W$
5.  $S_c = nR[(x-1) - \ln x]$

### Indication 15

1.  $p_f = p_a$
2.  $W = p_a V_i$  où  $V_i$  est le volume initial occupé par le système à l'extérieur de l'enceinte
3.  $T_f = \gamma T_a$
4.  $S_c = \frac{\gamma n R}{\gamma - 1} \ln \gamma$

### Indication 16

1.  $S_{cn \rightarrow n+1} = C_1 \left( \ln \left( \frac{T_{n+1}}{T_n} \right) - 1 + \frac{T_n}{T_{n+1}} \right) = \dots$

### Indication 17

1.  $V_n = V_0 \left( 1 + \frac{n}{N} \right)$ ;  $T_n = T_0$ ;  $p_n = p_0 \left( 1 + \frac{n}{N} \right)^{-1}$
2.  $S_{n+1} - S_n = R \ln \left( \frac{V_{n+1}}{V_n} \right)$ ;  $T_n = T_0$
3.  $S_{cn \rightarrow n+1} = R \ln \left( \frac{V_{n+1}}{V_n} \right) = \dots$
4.  $S_c = R \ln 2$  (indépendante de  $N$ )

### Indication 18

1.  $T_B = 2^{\gamma-1} T_A = 383 \text{ K}$
2.  $\Delta_{A \rightarrow B} S = 0$ ;  $\Delta_{B \rightarrow C} S = R \ln 2$ ;  $\Delta_{C \rightarrow A} S = -R \ln 2$   
 $S_{cA \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow A} = R \left( \frac{1}{\gamma - 1} (1 - 2^{1-\gamma}) - \ln 2 \right)$

### Indication 19

1. - Cas liquide :  $\Delta H = 0 = m_1 c_\ell (\theta_f - \theta_1) + [m_2 c_s (0 - \theta_2) + m_2 L_f + m_2 c_\ell (\theta_f - 0)]$   
 - Cas solide :  $\Delta H = 0 = [m_1 c_\ell (0 - \theta_1) + m_1 (-L_f) + m_1 c_s (\theta_f - 0)] + m_2 c_s (\theta_f - \theta_2)$   
 - Mélange (état final avec  $m_\ell$  liquide et  $m_s$  solide) :  $\Delta H = 0 = [m_1 c_\ell (0 - \theta_1) + (m_1 - m_\ell)(-L_f)] + [m_2 c_s (0 - \theta_2)]$

### Indication 20

2.  $H_B - H_A = -\Delta_{vap} H_m$ ;  $U_B - U_A = -\Delta_{vap} H_m - P_0 V_m + RT_0$ ;  $Q_{A \rightarrow B} = -\Delta_{vap} H_m + RT_0 \ln \frac{P_1}{P_0}$ ;  $W_{A \rightarrow B} = -P_0 V_m + RT_0 - RT_0 \ln \frac{P_1}{P_0}$
3.  $S_B - S_A = -\frac{\Delta_{vap} H_m}{T_0} - R \ln \frac{P_0}{P_1}$ ;  $(S_B - S_A)_{th} = -\frac{Q_{A \rightarrow B}}{T_0}$
1. Vaporisation totale si  $V_c > \frac{RT_0}{P_0}$ . Si  $V_c < \frac{RT_0}{P_0}$ ,  $x_1 = \frac{P_0 V_c - RT_0}{P_0 V_c}$ .

### Indication 21

1. État final solide si  $\frac{m_1}{m_2} < \frac{c_g(T_E - T_{2i})}{c_l(T_{1i} - T_E) + \Delta_{fus} h} = \left( \frac{m_1}{m_2} \right)_{c1}$ .  
 État final liquide si  $\frac{m_1}{m_2} > \frac{c_g(T_E - T_{2i}) + \Delta_{fus} h}{c_l(T_{1i} - T_E)} = \left( \frac{m_1}{m_2} \right)_{c2}$ .

2. Si  $\left(\frac{m_1}{m_2}\right)_{c1} < \frac{m_1}{m_2} < \left(\frac{m_1}{m_2}\right)_{c2}$ , alors l'état final est un équilibre liquide solide à  $T_E$  dans lequel la fraction d'eau liquide est :  $x_l = \frac{m_1 \Delta_{fus} h - m_2 c_g (T_E - T_{2i}) - m_1 c_l (T_E - T_{1i})}{(m_1 + m_2) \Delta_{fus} h}$
3.  $x_1 = 0,754$ ;  $\Delta S_{eau,l} = m_1 c_l \ln \frac{T_E}{T_{1i}} = -52,9 \text{ J.K}^{-1}$ ;  $\Delta S_{eau,g} = m_2 c_g \ln \frac{T_E}{T_{2i}} + \frac{m_{fondue} \Delta_{fus} h}{T_E} = 54 \text{ J.K}^{-1}$ ;  
 $S_c = \Delta S_{eau,l} + \Delta S_{eau,g} = 1,13 \text{ J.K}^{-1} > 0$ .

### Indication 22

- 3.(a)  $h_I = [x_V h_V + x_L h_L]_I = 1 \times h_V(485 \text{ K}) + 0 \times h_L(485 \text{ K})$   
 $h_F = [x_V h_V + x_L h_L]_F = x_{VF} h_V(373 \text{ K}) + x_{LF} h_L(373 \text{ K})$   
 $\Delta H = m([x_{VF} h_V(373 \text{ K}) + x_{LF} h_L(373 \text{ K})] - h_V(485 \text{ K})) = -22,5 \text{ kJ}$
- 3.(b)  $Q = \Delta H - V \Delta p = \Delta H - V(p_F - p_I) = -20,6 \text{ kJ}$
- 4.(a)  $s_I = [x_V s_V + x_L s_L]_I$   
 $s_F = [x_V s_V + x_L s_L]_F$   
 $\Delta S = m([x_{VF} s_V(373 \text{ K}) + x_{LF} s_L(373 \text{ K})] - s_V(485 \text{ K})) = -47,0 \text{ J.K}^{-1}$
- 4.(b)  $S_e = \frac{Q}{T_0} = -55,3 \text{ J.K}^{-1}$

### Indication 23

- 2.(a)  $m_v = \frac{P_S(T_1)VM}{RT_1} = 1,42 \text{ g}$
- 3.(a)  $\Delta H = H_F - H_I = mc_1(T_1 - T_0) + m_V L_v(T_1) = 3,77 \text{ kJ}$
- 3.(b)  $Q = \Delta H - P_S(T_1)V = 3,54 \text{ kJ}$
- 4.(a)  $\Delta S = mc_1 \ln \frac{T_1}{T_0} + m_V \frac{L_v(T_1)}{T_1} = 10,9 \text{ J.K}^{-1}$
- 4.(b)  $S_{ech} = \frac{Q}{T_1} = 10,8 \text{ J.K}^{-1}$
- 4.(c)  $S_{cree} = 0,139 \text{ J.K}^{-1}$

### Indication 24

- $V_c = \frac{mRT_0}{Mp_0}$ ;  $Q = ml_v - p_0 V_c$ ;  $\Delta S = \frac{ml_v}{T_0}$ ;  $S_c = \frac{p_0 V_c}{T_0}$
- $p = p_0$ ;  $x_{Vf} = \frac{V}{V_c}$
- $p = p_0 \frac{V_c}{V}$ ;  $x_{Vf} = 1$

### Indication 25

- (b)  $x_{VF} = \frac{P_{s2}V}{RT_2} = 0,172$

(c)  $H_F - H_I = n[x_{VF} L_2 + c(T_2 - T_1) - x_{VI} L_1] = -9,18 \text{ kJ}$ ;  $U_F - U_I = H_F - H_I - (P_{s2} - P_{s1})V = -8,45 \text{ kJ}$ ;  
 $S_F - S_I = n \left[ x_{VF} \frac{L_2}{T_2} + c \ln \frac{T_2}{T_1} - x_{VI} \frac{L_1}{T_1} \right] = -32,7 \text{ J.K}^{-1}$

(d)  $W = 0$  et  $Q = -8,45 \text{ kJ}$
- (b)  $x'_{VF} = \frac{x_{VI} \frac{L_2}{T_2} + c \ln \frac{T_2}{T_1}}{\frac{L_1}{T_1}} = 0,420$

(c)  $V_F = x'_{VF} \frac{RT_1}{P_{s1}} = 3,10 \text{ L}$

(d)  $H'_F - H'_I = n[x'_{VF} L_2 + c(T_1 - T_2) - x_{VI} L_1] = 1,05 \text{ kJ}$ ;  $U'_F - U'_I = H'_F - H'_I - (P_{s1} V_F - P_{s2} V) = 1,03 \text{ kJ}$ ;  
 $S'_F - S'_I = 0$

(e)  $W = 1,03 \text{ kJ}$  et  $Q = 0$