

DEUXIEME PRINCIPE : BILANS ENTROPIQUES (Corrigés)

1. Contact de deux solides de températures différentes :

a) Le système étant isolé : $\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = 0$

Comme ces deux solides sont indéformables, on a pour chacun d'eux $dU = C.dT$. Ici les deux capacités thermiques C_1 et C_2 sont invariantes.

Il vient : $C_1(T_f - T_1) + C_2(T_f - T_2) = 0$ dont on tire : $T_f = (C_1 T_1 + C_2 T_2) / (C_1 + C_2)$.

b) Pour le système global $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$

Pour chacun des corps, compte tenu du modèle du fluide incompressible : $dS = C.dT/T$

Les capacités thermiques étant constantes, il vient :

$$\Delta S = C_1 \ln \frac{T_f}{T_1} + C_2 \ln \frac{T_f}{T_2}$$

Le système étant isolé, il n'y aura pas d'entropie échangée : $\delta S_e = \delta Q / T_{\text{ext}} = 0$

Donc $\Delta S = S_c$ avec $S_c > 0$ d'après le second principe.

2. Echauffement d'un solide :

D'après le second principe : $S_c = \Delta S - S_e$.

Calculons la variation d'entropie du cuivre solide. En adoptant le modèle du fluide incompressible : $dS = C.dT/T$ qui s'intègre en $\Delta S = nC_m \ln(T_f/T_a)$.

Cherchons maintenant l'entropie échangée : $\delta S_e = \delta Q / T_{\text{ext}}$ avec ici $T_{\text{ext}} = T_S = \text{cste}$

donc : $S_e = Q / T_S$.

Le transfert thermique Q concerne ici une transformation isobare, pour un solide de capacité thermique $C = n.C_m = \text{cste}$.

Donc $Q = \Delta H = nC_m(T_f - T_a)$.

Finalement : $S_c = \Delta S - S_e = nC_m \ln(T_f/T_a) - nC_m(T_f - T_a)/T_S$

3. Entropie produite dans une résistance chauffante :

Commençons par identifier le système et la source de chaleur. Le système sera ici le radiateur, considéré comme un « fluide incompressible » de capacité thermique C_R constante. La chambre tient le rôle de source de chaleur, puisqu'elle recevra un transfert thermique sans que sa température ne change (ce transfert thermique venant compenser simplement les pertes thermiques vers l'extérieur de l'habitation). Le phénomène étudié se limite au chauffage de la chambre par le radiateur et ne prend pas en compte le bilan entropique relatif aux pertes thermiques vers l'extérieur.

Pour le système : l'état initial et l'état final sont définis par leur température.

Ayant $dS = C_R dT/T$ il vient par intégration : $\Delta S = C_R \ln(T_f / T_i)$;

Entropie échangée avec la chambre : $S_e = Q / T_a$ où Q doit être le transfert thermique reçu par le radiateur de la part de la chambre.

Le bilan énergétique, écrit pour le radiateur, s'exprime par :

$\Delta H = C_R(T_f - T_i) = RI^2\tau + Q$ puisque une énergie $RI^2\tau$ aura été apportée sous forme électrique. On tire donc $Q = -(RI^2\tau - C_R(T_f - T_i))$.

Le bilan entropique $\Delta S = S_e + S_c$ donne :

$S_c = \Delta S - S_e = C_R \ln(T_f / T_i) + (RI^2\tau - C_R(T_f - T_i)) / T_a$.

4. Variation d'entropie d'un gaz parfait :

1°) Pour la transformation A → B, isotherme et connaissant P_A et P_B = P_C on écrit dS en variables (P, T) : à partir de dH = TdS + VdP et avec dH = C_p.dT et V/T = nR/P on obtient dS = C_p.dT/T - nR.dP/P

On intègre entre A et B avec T = cste = T_A d'où : ΔS_{AB} = nRln(P_C/P_A)

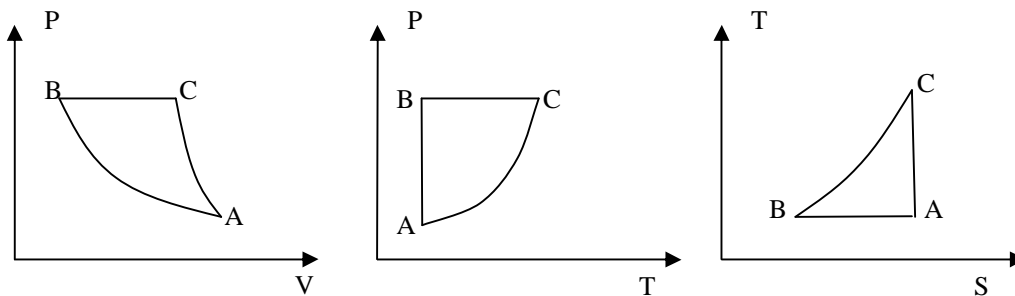
Pour la transformation B → C, isobare, on emploie de même dS = C_p.dT/T - nR.dP/P que l'on intègre avec cette fois dP = 0 et T_B = T_A, d'où : ΔS_{BC} = C_p.ln(T_C/T_A)

Pour l'ensemble du processus A → B → C : ΔS = C_p.ln(T_C/T_A) - nRln(P_B/P_A)

Comme la transformation C → A est adiabatique, réversible, concerne un gaz parfait et est à γ = cste, la loi de Laplace est valide : T_C = T_A (P_A / P_C)^{1-γ}.

Ceci doit conduire à ΔS = 0. On peut remarquer que C → A étant adiabatique et réversible, cette transformation est isentropique donc S_A = S_C.

2°)



Partant de : dS = C_p.dT/T - nR.dP/P et en écrivant le long de l'isobare dP = 0, on aura dS = C_p.dT/T. En intégrant entre les états (T_o, S_o) et (T, S) : S - S_o = C_p.ln(T/T_o) d'où en passant à l'exponentielle : T(S) = T_oexp((S-S_o)/C_p)

3°) A→B isotherme : Q_{AB} = -W_{AB} = - nRT_Aln2

B→C isobare : W_{BC} = -P_B(V_C - V_B) = nR[(-P_B/P_C)T_C + T_C]

Q_{BC} = ΔH = C_p(T_C - T_B).

C→A adiabatique : Q_{CA} = 0 et donc W_{CA} = ΔU = C_v(T_A - T_C).

W_{cy} = nRT_Aln2 - P_B(V_C - V_B) + nC_vm(T_A - T_C).

Sur le cycle : ΔS = 0 (car S est une fonction d'état). Donc S_C = -S_e

Avec S_e = (Q_{AB}/T_A) + (Q_{BC}/T_A). Comme sur le cycle ΔU = 0, -W_{cy} = Q_{AB} + Q_{BC} donc S_C = W_{cy}/T_A.

or W_{cy} = -1360 kJ/mol < 0 : processus impossible ! (on a nécessairement S_C > 0).

4°) On reprend la même démarche :

S_C = -(S_e(BC) + S_e(AB)) car sur CA : S_e = 0 et ΔS_{cy} = 0.

avec cette fois S_C = -(Q_{BC}/T_{ch}) - (Q_{AB}/T_{fr}) puisque les sources de chaleur ont été modifiées. Le calcul amène S_C > 0 ; ce cycle est donc maintenant réalisable.

5. Compression isotherme et monotherme d'un gaz parfait :

1°) La transformation sera isotherme.

La relation exprimant dS en variables (T, P) tirée de l'identité thermodynamique :

$$dH = T.dS + V.dP$$

s'écrit : $dS = C_p dT/T - nR.dP/P$ puisque l'on a un gaz parfait.

Elle s'intègre avec $dT = 0$ en $\Delta S = -nR.ln(P_f/P_i)$.

$$P_f = (m + m_o)g/s \text{ et } P_i = m_o g/s. \quad \text{Il vient } \Delta S = -nR.ln(1+m/m_o) ;$$

L'entropie échangée vaut $S_e = Q / T_o$ car le transfert thermique a lieu avec une source de chaleur monotherme. On calcule Q par $Q = -W$ et $W_{isoth} = nR.ln(1+m/m_o)$ pour le gaz parfait.

On vérifie bien $S_c = \Delta S - S_e = 0$, caractéristique d'une transformation réversible.

2°) a) phase 1 : monobare adiabatique, phase 2 : isobare monotherme. ΔS inchangé car S est une fonction d'état et l'on a même état initial et même état final qu'au 1°) pour le fluide. Par contre les valeurs de Q et W seront modifiées.

b) $\Delta U = W$ sur la phase 1, adiabatique. $\Delta U = \frac{nR}{\gamma-1}(T'-T_o)$. Le travail correspond à une

transformation monobare : $W = -P_{ext}(V_f - V_i)$ où $P_{ext} = (m + m_o)g/s$.

L'équation d'état fournit : $V_f = nRT'/P_f$ et $V_i = nRT_o/P_i$.

Après simplification, l'équation $\Delta U = W$ mène à $T' = T_o + \frac{\gamma-1}{\gamma} \frac{m}{m_o} T_o$.

c) phase 1 : $S_e = 0$; phase 2 : $S_e = Q / T_o$ avec $Q = \Delta H = nC_{pm}(T_o - T')$ puisque l'on a un transfert thermique isobare. Soit donc pour la phase 2 : $S_e = -\frac{\gamma nR}{\gamma-1} \frac{\gamma-1}{\gamma} \frac{m}{m_o} = -nR \frac{m}{m_o}$

La variation d'entropie n'est pas modifiée si on en fait le calcul détaillé entre les états $(T_o, P_i = m_o g/s)$ et $(T', P_f = (m + m_o)g/s)$ puis $(T_o, P_f = (m + m_o)g/s)$.

On retrouve $\Delta S = -nR.ln(1+m/m_o)$.

L'entropie créée pour l'ensemble du processus est donc :

$$S_c = \Delta S - S_e = nR \left[\frac{m}{m_o} - \ln \left(1 + \frac{m}{m_o} \right) \right]$$

6. Détente de Joule Gay-Lussac de la vapeur d'eau :

1°) Dans cette détente : $\Delta U = \Delta U_{gaz} = W + Q = 0$. Pour un gaz parfait, la première loi de Joule $U = U(T)$ amène : $T_f = T_i$ puisque $U_f = U_i$. Or ici $T_f \neq T_i$, le fluide n'est donc pas un gaz parfait.

Par interpolation linéaire dans le tableau, entre les valeurs données pour $U = 54,80$ kJ et $U = 54,70$ kJ : $P_2 = 59,2$ bar ; $V_2 = 1,06.10^{-3}$ m³ ; $S_2 = 6,755$ kJ/K.

2°) La détente étant adiabatique : $S_e = 0$. D'où $S_c = \Delta S$

$$\text{Soit } S_c = S_2 - S_1 = 6,755 - 6,594 = 161 \text{ J/K.}$$

7. Détente de Joule Gay Lussac d'un gaz de Joule :

Pour la détente de Joule Gay-Lussac, $\Delta U = 0$.

L'identité thermodynamique s'écrit : $dU = T.dS - P.dV$.

Sur un chemin iso-U on aura donc : $dS = (P/T)dV$;

On déduit par intégration, compte tenu de l'équation d'état :

$$\Delta S = S_c = nR.ln((V_2-nb)/(V_1-nb))$$

La détente étant adiabatique : $S_e = 0$. D'où $S_c = \Delta S$.

8. Bilan entropique d'un mélange de gaz parfaits :

1°) Prenons pour système l'ensemble des deux gaz. La transformation est isochore donc $W = 0$, elle est adiabatique $Q = 0$. Donc $\Delta U = 0$.

L'énergie interne est additive :

$\Delta U = \Delta U_{\text{He}} + \Delta U_{\text{Ar}} = C_{v\text{He}}(T_{\text{fHe}} - T_0) + C_{v\text{Ar}}(T_{\text{fAr}} - T_0) = (C_{v\text{He}} + C_{v\text{Ar}}) \cdot (T_{\text{f}} - T_0)$ car la température finale est uniforme.

On déduit donc $T_{\text{f}} = T_0 = 300\text{K}$.

Le mélange est idéal, et le mélange peut donc être traité comme un gaz parfait unique.

$$P_{\text{f}} = \frac{(n_1 + n_2)RT_0}{2V_0} \quad \text{soit } P_{\text{f}} = 20 \text{ atm ;}$$

2°) De même S est additive : $\Delta S = \Delta S_{\text{He}} + \Delta S_{\text{Ar}}$.

Il n'y a pas de problème particulier si l'on raisonne en variables (T, V) .

L'identité thermodynamique $dU = TdS - PdV$

donne pour un gaz parfait : $dS = C_v dT/T + nR dV/V$. Soit pour une transformation isotherme ($dT = 0$), d'un volume V_0 à un volume $2V_0$: $\Delta S = nR \ln 2$. En sommant les termes correspondant aux deux gaz on aboutit numériquement à : $\Delta S = 93,6 \text{ J/K}$.

Par contre, si l'on raisonne en variables (T, P) , des précautions doivent être prises : la relation d'additivité $\Delta S = \Delta S_{\text{He}} + \Delta S_{\text{Ar}}$ consiste à considérer les sous-systèmes hélium et argon comme indépendants l'un de l'autre. Ce qui implique de prendre en compte leurs pressions partielles (été non la pression totale du mélange). En effet, la pression partielle d'un gaz dans un mélange est la pression qu'il aurait s'il était seul dans le mélange et dans les mêmes conditions de température et de volume.

L'identité thermodynamique écrite pour l'enthalpie : $dH = T \cdot dS + V \cdot dP$

s'écrit : $dS = C_p dT/T - nR \cdot dP/P$ pour chacun des gaz parfait.

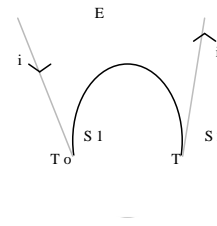
Elle s'intègre avec $dT = 0$ en $\Delta S = -nR \cdot \ln(P_{\text{f}}/P_i)$.

Il faut alors sommer les deux termes obtenus pour l'hélium et l'argon pour retrouver la valeur $\Delta S = 93,6 \text{ J/K}$.

9. Etude d'un thermocouple :

Par la loi de maille écrite sur le circuit : $E = V(T) - V(T_0)$.

Le bilan énergétique, sur une durée infinitésimale dt s'obtient en multipliant cette équation en tension par l'intensité i qui circule et la durée dt : $V(T_0)i \cdot dt - V(T)i \cdot dt + Ei \cdot dt = 0$



$E \cdot i \cdot dt$ est l'énergie cédée par le système à l'extérieur.

Les soudures S_1 et S_2 échangent de l'énergie :

- sous forme électrique avec le circuit
- sous forme thermique avec les sources de chaleur dans lesquelles elles sont plongées.

L'énergie interne de chaque soudure reste inchangée (puisque gardant la même température).

Le transfert thermique reçu par S_1 pendant dt est donc δQ_1 tel que $\delta Q_1 + V(T_0)i \cdot dt = 0$

Le transfert thermique reçu par S_2 pendant dt est donc δQ_2 tel que $\delta Q_2 - V(T)i \cdot dt = 0$.

$\delta Q_1 < 0$ (l'énergie est effectivement donnée à la source froide) et $\delta Q_2 > 0$ (l'énergie est effectivement reçue de la source chaude).

Ecrivons le bilan entropique pour cette transformation : $\Delta S = S_e$ car on suppose $S_c = 0$ (transformation réversible).

Or l'état du système n'évolue pas, donc $\Delta S = 0$.

Donc $S_e = 0$. Il vient : $\frac{\delta Q_1}{T_o} + \frac{\delta Q_2}{T} = 0$

Ce qui conduit directement à : $\frac{V(T_o)i}{T_o} - \frac{V(T)i}{T} = 0$ et donc : $V(T) = \frac{T}{T_o} V(T_o)$;

On tire finalement : $E = V(T) - V(T_o) = V(T_o) \cdot [(T - T_o)/T_o]$.

La fém E, mesurable, apparaît comme une fonction linéaire de la température absolue. Convenablement étalonnée, une telle sonde permet de mesurer très précisément la température.

10. Entrée d'air :

a) L'air répond à : $PV = nRT$.

Dans le ballon, à l'état initial, on aura n_i moles d'air avec $n_i RT_o = P_o(1-x) \cdot V_o$;

à l'état final, on aura n_f moles, avec : $n_f RT_o = P_o \cdot V_o$.

Le nombre de moles d'air admises dans le ballon sera donc : $n_a = n_f - n_i = xP_o V_o / (RT_o)$.

Le phénomène étant supposé isotherme, d'après la première loi de joule, on aura $\Delta U = 0$, et donc $W = -Q$.

Le travail reçu correspond à la poussée par l'atmosphère (pression P_o) des n_a moles d'air entrant dans le ballon. Le volume balayé par ces n_a moles est xV_o . D'où : $W = xP_o V_o$.

et donc le transfert thermique reçu sera : $Q = -xP_o V_o$.

b) Raisonnons en distinguant les sous systèmes (A) : les n_i moles de gaz initialement présentes dans le ballon et (B) : les $n_a = n_f - n_i$ moles de gaz y entrant.

Pour (A) : l'état du fluide varie d'une pression initiale $P_o(1-x)$ à une pression finale P_o ; sa température restant inchangée.

L'identité thermodynamique écrite pour l'enthalpie : $dH = T \cdot dS + V \cdot dP$

s'écrit : $dS = C_p \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P}$ pour ce gaz parfait.

Elle s'intègre avec $dT = 0$ en $\Delta S_A = -n_i R \cdot \ln(P_f/P_i)$

soit $\Delta S_A = -n_i R \cdot \ln(P_o(1-x)/P_o)$ avec $n_i = (1-x)P_o V_o / (RT_o)$.

Pour (B) : l'état initial et l'état final ont même valeurs de pression (P_o) et température (T_o). Donc son entropie ne varie pas.

La variation d'entropie est donc : $\Delta S = (1-x)(P_o V_o / T_o) \cdot \ln((1-x))$.

L'entropie d'échange est, pour ce processus monotherme : $S_e = Q/T_o = -xP_o V_o / T_o$.

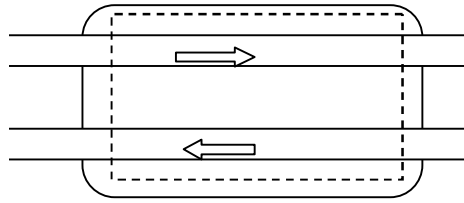
La création d'entropie s'obtient par le bilan : $\Delta S = S_e + S_c$ qui donne :

$S_c = \Delta S - S_e = S_{\text{création}} = (P_o V_o / T_o) [x + (1-x)\ln(1-x)]$.

11. Echangeur thermique :

1°) Appliquons le premier principe au système fermé Σ^* . Les énergie cinétique et potentielles ne sont pas prises en compte dans le problème (variations négligeables).

Le régime étant stationnaire, la quantité de masse dm entrant pendant dt dans le volume de contrôle est égale à celle qui en sort, ceci étant vérifié au niveau de chacune des deux canalisations de l'échangeur.



En notant $u(T_i)$, $h(T_i)$, $v(T_i)$ respectivement l'énergie interne massique, l'enthalpie massique et le volume massique du fluide dans les conditions de température T_i , le bilan énergétique entre les instants t et $t + dt$ donne, avec $\delta Q = 0$ puisque l'ensemble est calorifugé :

$$dm.[u(T_2) - u(T_1) + u(T_4) - u(T_3)] + U(t + dt) - U(t) = -P_o.dm(v(T_2) - v(T_1)) - P_o.dm(v(T_4) - v(T_3))$$

Le régime étant stationnaire, l'énergie interne $U(t)$ contenue dans le volume de contrôle à l'instant t est identique à celle contenue à l'instant $t + dt$.

On obtient donc : $h(T_2) - h(T_1) + h(T_4) - h(T_3) = 0$

Ayant dans les deux canalisations un fluide incompressible de même capacité thermique massique à pression constante c_p , on a donc :

$$c_p (T_2 - T_1 + T_4 - T_3) = 0 \quad (1)$$

Appliquons maintenant le second principe au même système fermé Σ^* entre t et $t + dt$:

$$dm.[s(T_2) - s(T_1) + s(T_4) - s(T_3)] + S(t + dt) - S(t) = \delta S_e + \delta S_c$$

La transformation étant adiabatique : $\delta S_e = 0$; étant réversible : $\delta S_c = 0$

Comme le régime est stationnaire, l'entropie $S(t)$ contenue dans le volume de contrôle à l'instant t est identique à celle contenue à l'instant $t + dt$.

Pour chacun de ces fluides incompressibles, l'identité thermodynamique : $dU = TdS - PdV$ se réduit à $mc_p dT = TdS$. La variation de l'entropie massique s entre les températures d'entrée et de sortie s'obtient par intégration : $\Delta s = c_p \ln(T_s/T_e)$.

Soit donc ici, en prenant en compte les deux canalisations : $dm.c_p[\ln(T_4/T_3) + \ln(T_2/T_1)] = 0 \quad (2)$

Les relations (1) et (2) mènent à deux équations : $T_1 + T_3 = T_2 + T_4 \quad (3)$

$$T_1.T_3 = T_2.T_4 \quad (4)$$

2°) T_1 et T_3 étant connus, on tire de (4) : $T_4 = T_1.T_3/T_2$

soit en injectant dans (3) : $T_1 + T_3 = T_2 + T_1.T_3/T_2$

équation du deuxième degré sur T_2 qui mène aux solutions :

- $\{T_2 = T_1, T_4 = T_3\}$ solution évidemment sans intérêt puisqu'elle signifierait que la température ne change pas à la traversée de l'échangeur, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de transfert thermique entre les deux canalisations

- $\{T_2 = T_3, T_4 = T_1\}$ solution que l'on retient.

Cette situation très simple (voir simpliste...) est obtenue dans l'hypothèse de deux fluides de mêmes caractéristiques, et avec des débits identiques dans les deux canalisations. Le problème pourrait être repris dans un cas plus général où les capacités thermiques des fluides concernant les deux canalisations seront différentes et où les débits ne seraient pas identiques...