

Isabelle Côte | Nicolas Sard

PHYSIQUE-CHIMIE

BCPST 2

TOUT-EN-UN

l'intelligence

DUNOD

Retrouvez nos ouvrages pour les prépas scientifiques ici



<http://dunod.link/prepassc>

Couverture : création Hokus Pokus, adptation studio Dunod

Avant-propos

Cet ouvrage est à destination d'étudiants de BCPST2 qui souhaitent acquérir les bases indispensables pour aborder sereinement les concours. Il offre une interprétation du programme officiel et ne saurait en aucun cas se substituer aux cours délivrés par les enseignants.

Chaque chapitre est divisé en cinq parties :

■ 1 L'essentiel du cours

Cette partie propose :

- un extrait du programme officiel ;
- des prérequis indispensables ;
- les définitions, expressions, principes, démonstrations et théorèmes à maîtriser ;
- des renvois à des questions de l'interro de cours, des exercices de cours ou des méthodes : afin de tirer pleinement profit de cet ouvrage, il est conseillé d'étudier l'essentiel du cours en travaillant les questions des interros de cours, les exercices de cours et méthodes au fur et à mesure de la progression dans le chapitre.

■ 2 Des points méthode...

... pour vous guider dans la démarche.

■ 3 Interro de cours

Ces questions de cours vous permettront de vérifier que l'essentiel du cours a bien été assimilé/compris.

■ 4 Exercices

Les exercices proposés sont inspirés de sujets de concours et entrent dans les trois catégories suivantes :

Exercices de cours

Il est conseillé de travailler ces exercices pendant la lecture de l'essentiel du cours.

Des petits exercices pour commencer

Certains chapitres proposent de petits exercices avec corrigé très détaillé pour vérifier que le cours est bien assimilé.

Exercices

Ce sont des exercices un peu plus longs que les précédents, qui exigent davantage de réflexion mais qui demeurent des exercices relativement simples et qui sont donc à maîtriser.

Dans certains exercices, un script Python est à compléter (lien précisé page suivante).

■ 5 Corrigés de l'interro de cours et des exercices

Il est donné un corrigé détaillé des questions de cours et exercices, afin d'aider à la rédaction d'une copie d'écrit de concours.

Les unités précisées dans les expressions, lois et théorème de l'essentiel du cours sont celles du système international, qui peuvent être utiles pour faire une vérification rapide de l'homogénéité des formes. Bien sûr, des unités dérivées peuvent être employées.

Des fiches math ont également été ajoutées en fin d'ouvrage pour rappeler les points mathématiques essentiels à la bonne résolution des exercices.

Enfin, des tables de données spectroscopiques (infrarouge et RMN ^1H) sont données en fin d'ouvrage pour aider à la résolution des exercices.

Pour bien utiliser cet ouvrage :

Notions très importantes

Ici sont précisées les notions qu'il faut retenir en priorité/absolument.

Notions importantes

Ici sont précisées les notions à connaître (qui peuvent être retrouvées).



Permet d'apporter un éclairage supplémentaire sur des notions qu'il est utile de connaître.



Met en avant un piège ou une erreur à éviter.

Des remarques pourront apporter des précisions.

Bon travail, bon courage et bonne chance pour les concours !!

Les Auteurs

De très vifs remerciements à :

- Paul Pernette pour ses relectures et ses critiques avisées et constructives ;
- Magali Vasset pour l'énorme travail de retranscription Word[®] → L^AT_EX.

L'accès aux compléments en ligne se fait à partir de la page de présentation de l'ouvrage sur le site Dunod.

« Sans la curiosité de l'esprit, que serions-nous ? Telle est bien la beauté et la noblesse de la science : désir sans fin de repousser les frontières du savoir, de traquer les secrets de la matière et de la vie sans idée préconçue des conséquences éventuelles. »

Marie Curie

Table des matières

Partie 1 Énergie : conversions et transferts

- 1 Second principe de la thermodynamique 9
- 2 Systèmes fermés de composition variable..... 37
- 3 Principes de la thermodynamique et transformation chimique..... 65
- 4 Changement d'état solide-liquide isobare d'un mélange binaire..... 119

Partie 2 Mouvements et interactions

- 5 Approche énergétique du mouvement d'un point matériel..... 157
- 6 Oscillateurs mécaniques 183
- 7 Tension superficielle 239
- 8 Description d'un fluide en écoulement..... 257
- 9 Écoulement des fluides parfaits 273
- 10 Écoulement des fluides réels 297

Partie 3 Ondes et signaux

- 11 Filtrage linéaire d'un signal 345
- 12 Interaction lumière-matière 375

Partie 4 Phénomènes de transport

- 13 Conduction thermique..... 399

Partie 5 Évolution temporelle d'un système

- 14 Évolution temporelle d'un système..... 427

Partie 6 Transformations en solution aqueuse

15 Introduction aux solutions aqueuses. Compléments sur l'oxydoréduction	453
16 Complexation - décomplexation.....	467
17 Précipitation - solubilisation	517
18 Diagrammes potentiel-pH	547

Partie 7 Transformations en chimie organique

19 Réaction acide-base en chimie organique.....	573
20 Substitutions nucléophiles	595
21 β -élimination	617
22 Addition nucléophile suivie ou non d'élimination.....	633
23 Synthèse organique	663

Fiches de maths

Différentielle d'une fonction.....	703
Equations différentielles du second ordre	704
Complexes	706
Longueurs, surfaces et volumes	707

Fiches spectroscopiques

Spectroscopie infrarouge.....	710
Spectroscopie RMN du proton	711
Index.....	711

Partie 1

**Énergie :
conversions et transferts**

Second principe de la thermodynamique

L'essentiel du cours

Notions et contenus	Capacités exigibles
Fonction d'état entropie ; entropie massique et entropie molaire.	Interpréter qualitativement une augmentation de l'entropie d'un système isolé comme une perte d'information sur la connaissance de l'état du système à l'échelle microscopique.
Entropie d'un gaz parfait, d'une phase condensée indilatable et incompressible.	Exploiter l'expression fournie de la variation d'entropie entre deux états d'équilibre thermodynamique d'un gaz parfait ou d'une phase condensée indilatable et incompressible.
Second principe de la thermodynamique pour un système fermé. Entropie échangée, entropie créée, bilan d'entropie. Formuler un bilan d'entropie sous forme infinitésimale ou intégrale.	Associer la création d'entropie au caractère réversible ou irréversible de la transformation.

Extrait du programme officiel. Partie E5-Contenus thématiques.

Pré-requis : Premier principe de la thermodynamique, les machines thermiques (moteur, machine frigorifique, pompe à chaleur, rendement, efficacité) vus en BCPST1.

Notations utilisées :

- Les grandeurs notées sans indice sont relatives au système étudié : P , V , T , ... W , Q (travail et transfert thermique reçus algébriquement par le système).
- L'indice *ext* est associé aux grandeurs relatives au milieu extérieur.

Rappel : Un système fermé a une masse constante, la quantité de matière peut varier au cours de la transformation (lorsqu'il y a une réaction chimique par exemple).

Un système fermé de composition constante est constitué d'un corps pur monophasé : une phase gazeuse ou une phase liquide ou une phase solide. Sa quantité de matière est alors constante.



■ Contexte du chapitre : le système est fermé et non siège de réaction chimique.

■ 1 Insuffisances du premier principe

Il a été vu en première année que l'énergie totale d'un système est la somme de son énergie interne et de son énergie mécanique : $E_{\text{tot}} = U + E_{\text{m}}$.

Le premier principe pour un système fermé susceptible d'être en mouvement s'écrit : $\Delta E_{\text{tot}} = W_{\text{tot}} + Q$, où W_{tot} est la somme des travaux échangés avec le milieu extérieur et Q est l'énergie thermique échangée.

- Le premier principe traite travail W_{tot} et transfert thermique Q de façon équivalente alors que le travail est une énergie d'origine macroscopique (déplacement du point d'application de force) et que le transfert thermique est d'origine microscopique (agitation thermique des molécules).
- Le premier principe ne permet pas de savoir si une transformation est réversible ou irréversible.
- Le premier principe ne permet pas d'attribuer un signe au transfert thermique reçu par un système, c'est l'expérience qui nous le permet.

Ces insuffisances ont conduit les scientifiques à proposer un second principe reposant sur la notion d'entropie.

■ 2 Entropie d'un système

L'entropie : un nouveau paramètre d'état

Tout système est caractérisé par un paramètre d'état extensif, son entropie notée S , s'exprimant en J.K^{-1} . L'entropie d'un système isolé ne peut qu'augmenter ou rester constante, ce n'est ainsi pas une grandeur conservative.

L'entropie d'un système isolé est maximale à l'équilibre.

Principe de Nernst : la valeur de l'entropie est la même pour tous les corps purs cristallisés à la température du zéro absolu et est nulle : $S = 0 \text{ J.K}^{-1}$.

Remarque : L'application du premier principe à un système isolé donne $\Delta E_{\text{tot}} = 0$: l'énergie d'un système isolé est constante, l'énergie est une grandeur conservative.

À toute grandeur extensive X , on peut attacher une grandeur molaire X_{m} (valable pour 1 mole) et une grandeur massique x (pour 1 kg). On peut ainsi introduire l'entropie molaire $S_{\text{m}} = \frac{S}{n}$ en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ et l'entropie massique $s = \frac{S}{m}$ en $\text{J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$. Les entropies molaires et massiques sont des grandeurs intensives tabulées.

Propriété de l'entropie

L'entropie est considérée additive : on suppose que l'entropie d'un système constitué de différents sous-systèmes est la somme des entropies des sous-systèmes :

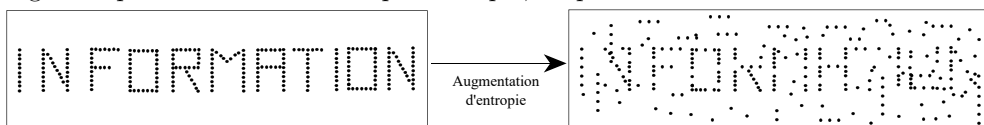
$$S_{\text{syst}} = \sum S_{\text{sous-syst}}$$

Entropie, désordre et information

L'entropie d'un système est une mesure quantitative de son désordre au niveau microscopique.

Une augmentation de l'entropie implique une perte d'information.

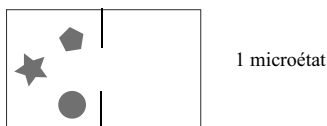
Pour comprendre ce concept, imaginons qu'à $T = 0$ K, les molécules constituant le système forment le mot « information ». On connaît la position individuelle de chaque molécule. L'entropie du système est alors faible. En augmentant la température, les molécules se mettent en mouvement, on ne sait pas si une molécule se situant en haut à gauche provient du I ou du N par exemple, on perd de l'information.



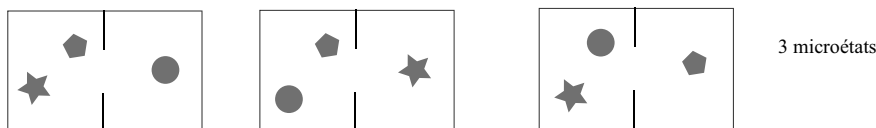
Pour approfondir cette notion, nous allons relier l'état macroscopique à des états microscopiques (microétats) d'un système thermodynamique. Un microétat est décrit par une répartition des molécules constituant le système dans le volume ainsi que par la distribution de l'énergie interne entre eux.

Pour présenter cette notion de microétats, étudions la répartition de trois objets (cercle, croix et triangle) dans deux compartiments (on laisse de côté ici l'aspect énergétique).

Etat 1 : 3 objets dans le compartiment de gauche



Etat 2 : 2 objets dans le compartiment de gauche et 1 objet dans celui de droite



L'état 1 correspond à une répartition possible des objets dans les deux compartiments : il est associé à un microétat. L'état 2 correspond à 3 répartitions possibles des objets dans les deux compartiments : il est associé à 3 microétats.

Généralisons : à chaque état du système est associé un nombre noté Ω de microétats, l'entropie du système a pour expression :

$$S = k_B \ln \Omega$$

Où $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ est la constante de Boltzmann.

Dans l'exemple étudié, $S_1 = 0$ et $S_2 = k_B \ln 3$. Nous constatons $S_1 < S_2$.

Si les objets sont indiscernables (comme le sont des molécules identiques) :

- dans l'état 1, on connaît la position de chaque objet, l'ensemble est ordonné (« rangé dans un compartiment ») : on possède l'information « position de chaque objet » ;
- dans l'état 2, on ne connaît pas la position de chaque objet qui peut aussi bien être dans un compartiment que dans un autre, le désordre est plus important : on perd l'information « position de chaque objet ».

Une faible entropie (S_1) est associée à un faible désordre et à une information.

Une augmentation de l'entropie implique une augmentation du désordre ou une perte d'information.

De façon équivalente, on peut aussi dire qu'une diminution d'entropie implique une augmentation de l'information.

Entropies des phases solide, liquide et gazeuse

$$S_{\text{gaz}} > S_{\text{liq}} > S_{\text{solide}}$$

Un solide est plus ordonné qu'un liquide qui lui-même l'est davantage qu'un solide. En phase gazeuse, on a moins d'information qu'en phase liquide et moins qu'en phase solide : les positions des atomes ou molécules constituant un solide sont connues alors que celles des atomes ou molécules constituant un gaz le sont beaucoup moins car toujours en mouvement.

■ 3 Second principe de la thermodynamique

Formulation lors d'une transformation élémentaire

Lors d'une transformation élémentaire d'un système fermé en contact avec une source de chaleur de température T_{ext} et échangeant du travail avec une source de travail, la variation d'entropie est la somme de deux grandeurs de transfert δS_e et δS_c :

$$dS = \delta S_e + \delta S_c$$

δS_e est appelée entropie élémentaire d'échange et dépend du transfert thermique δQ reçu algébriquement par le système et de la température de contact T_c entre le système et le milieu extérieur :

$$\delta S_e = \frac{\delta Q}{T_c}$$

δS_c est appelée entropie élémentaire de création, $\delta S_c = 0$ si la transformation est réversible et $\delta S_c > 0$ si la transformation est **irréversible**, ce dernier critère explique le **sens d'évolution** d'un système thermodynamique.



Les entropies d'échange et de création sont des grandeurs de transfert au même titre que le transfert thermique et le travail : elles dépendent de la façon dont s'effectue la transformation.

Pour un système en contact avec une source de chaleur de température T_{ext} , la température de contact est prise égale à celle de la source T_{ext} :

$$\delta S_e = \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}}$$

Si de plus, la transformation est réversible, $T = T_{\text{ext}}$, l'entropie d'échange s'écrit alors :

$$\delta S_{e,\text{rev}} = \frac{\delta Q}{T}$$

Rappel : un thermostat est une source de chaleur idéale (c'est-à-dire subissant des transformations réversibles) de température constante (notée ici T_{therm}).



Pour le système {thermostat}, la température de contact est la température du thermostat, l'entropie élémentaire d'échange admet comme expression :

$$\delta S_{e,\text{therm}} = \frac{\delta Q_{\text{therm}}}{T_{\text{therm}}}$$

Formulation du second principe lors d'une transformation finie

$$\Delta S = S_e + S_c$$

L'entropie d'échange s'exprime par intégration de l'entropie élémentaire d'échange sur la transformation AB menant de l'état initial A à l'état final B :

$$S_e = \int_{AB} \delta S_e = \int_{AB} \frac{\delta Q}{T_c}$$

$$S_c \geq 0$$

Retour sur l'insuffisance du premier principe.

Contrairement au premier principe, le second principe :

- distingue transfert thermique et travail, ce dernier n'intervenant pas dans sa formulation ;
- distingue une transformation réversible $S_c = 0$ d'une transformation irréversible $S_c > 0$.

■ 4 Applications du second principe de la thermodynamique

a) À un système fermé de composition constante



Pour un système fermé de composition constante (corps pur monophasé), la variation élémentaire d'entropie peut s'exprimer à l'aide d'une des expressions suivantes, appelées identités thermodynamiques :



$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T}dV = \frac{dH}{T} - \frac{V}{T}dP$$

Ces relations sont valables quelle que soit la nature du système fermé de composition constante et quelle que soit la nature de la transformation.



Voir méthode et exercices **1.1**, **1.2** et **1.3**.

Retour sur l'insuffisance du premier principe (suite).

Contrairement au premier principe, le second principe explique le sens du transfert thermique.

b) Lors d'un changement d'état



Voir exercice **1.4**.

Variation d'entropie lors d'un changement d'état

Au cours d'un changement d'état d'une masse m d'une phase 1 vers une phase 2 à température $T_{1 \rightarrow 2}$ et pression constante, la variation d'entropie s'écrit :

$$\Delta S = \frac{m\ell_{1 \rightarrow 2}}{T_{1 \rightarrow 2}}$$

$\ell_{1 \rightarrow 2}$ est l'enthalpie massique de changement d'état et s'exprime en J.kg^{-1} .

Remarque : l'enthalpie massique de changement d'état est parfois notée $\Delta_{1 \rightarrow 2}h$ (cette notation rappelle les grandeurs de réaction qui seront abordées dans le chapitre 3).

La variation d'entropie s'exprime aussi avec l'enthalpie molaire de changement d'état $L_{m,1 \rightarrow 2}$ (J.mol^{-1}) :

$$\Delta S = \frac{mL_{m,1 \rightarrow 2}}{T_{1 \rightarrow 2}}$$

c) À un système isolé

Un système isolé n'échange pas d'énergie thermique avec son milieu extérieur : $\delta Q = 0$ soit $\delta S_e = 0$ donc :

$$\Delta S = S_c \geq 0$$

On retrouve le fait que l'entropie d'un système isolé augmente (sa variation est positive).

d) À un thermostat

Lorsque le thermostat échange de l'énergie thermique avec un système, si le système reçoit algébriquement l'énergie thermique Q , le thermostat reçoit algébriquement l'énergie thermique $Q_{\text{therm}} = -Q$.

Par ailleurs, pour le thermostat $S_c = 0$ puisque les transformations sont réversibles pour le thermostat, la variation d'entropie du thermostat s'écrit :

$$\Delta S_{\text{therm}} = -\frac{Q}{T_{\text{therm}}}$$

e) Lors d'une transformation adiabatique

➔ Voir exercice 1.5.

f) Lors d'une transformation cyclique

Variation d'entropie pour une transformation cyclique

Pour une transformation cyclique, l'état final et l'état initial sont identiques : $S_f = S_i$, on a ainsi :

$$\Delta S = 0$$

Nous avons donc sur un cycle : $S_{\text{e,cycle}} = -S_{\text{c,cycle}}$

g) Lors de l'étude des machines dithermes

➔ Voir exercice 1.6.

La méthode à maîtriser

Méthode : Exprimer une variation d'entropie pour un système fermé de composition constante

Pour exprimer la variation d'entropie ΔS d'un corps pur monophasé :

- on utilise une des expressions suivantes de la variation élémentaire de l'entropie :

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T}dV \quad \text{et} \quad dS = \frac{dH}{T} - \frac{V}{T}dP$$

On choisit la première expression si on a des informations sur le volume et la seconde si on a des informations sur la pression ;

- on exprime les deux termes du second membre en utilisant nos connaissances sur le système étudié (équation d'état, expression de dU et dH) jusqu'à n'avoir qu'une variable par terme ;
- on intègre entre l'état initial et l'état final.

Prenons l'exemple d'une transformation isotherme (température T_0) d'un gaz parfait, la pression du système passant de la pression P_i à la pression P_f .

Exprimons ΔS . Comme on a une information sur la pression, prenons l'identité thermodynamique suivante :

$$dS = \frac{dH}{T} - \frac{V}{T}dP$$

La seconde loi de Joule et l'équation d'état des gaz parfaits permettent d'écrire :

$$dS = \frac{C_P dT}{T} - nR \frac{dP}{P}$$

La température du système est constante donc $dT = 0$.

Il ne reste plus qu'à intégrer :

$$\Delta S = -nR \int_{P_i}^{P_f} \frac{dP}{P} = -nR \ln \left(\frac{P_f}{P_i} \right)$$

Interro de cours

1. Rappeler les propriétés de l'entropie pour un système quelconque puis pour un système isolé.
2. Sur un exemple de votre choix, expliquer la phrase « l'entropie est additive ».
3. Expliquer pourquoi on associe l'entropie au désordre.
4. Expliquer qu'une augmentation d'entropie est une perte d'information.

Pour les questions 5 à 7, on donne les identités thermodynamiques :

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T}dV \quad \text{et} \quad dS = \frac{dH}{T} - \frac{V}{T}dP$$

5. Une masse m de gaz parfait de masse molaire M et de capacité thermique massique à volume constant c_v passe de l'état (P_1, V_1, T_1) à l'état (P_2, V_2, T_2) . Exprimer la variation d'entropie du gaz.
6. n mole de gaz parfait de capacité thermique molaire à pression constante C_{pm} passe de l'état (P_1, V_1, T_1) à l'état (P_2, V_2, T_2) . Exprimer la variation d'entropie du gaz.
7. n mol de cuivre solide de capacité thermique molaire C_m a sa température qui passe de T_i à T_f . Exprimer la variation d'entropie du cuivre.
8. Énoncer le second principe de la thermodynamique sous forme infinitésimale.
9. Énoncer le premier principe de la thermodynamique sous forme intégrale.
10. Au cours d'une transformation, un thermostat de température T_0 est en contact avec un système. Ce dernier reçoit l'énergie thermique Q . Exprimer la variation d'entropie du thermostat.
11. Une masse m de liquide passe à l'état vapeur sous la pression saturante P_{sat} à la température de vaporisation T_{vap} . L'enthalpie massique de vaporisation est notée ℓ_{vap} . Exprimer la variation d'entropie du système.
12. Une quantité de matière n de liquide passe à l'état solide sous la pression P_0 et à la température T_0 . L'enthalpie molaire de fusion est notée $L_{\text{m,fus}}$. Exprimer la variation d'entropie du système.
13. Une masse m de solide passe à l'état vapeur sous la pression saturante P_0 à la température T_0 . L'enthalpie massique de sublimation est notée $\Delta_{\text{sub}}h$. Exprimer la variation d'entropie du système.
14. Décrire l'évolution de l'entropie d'un système subissant une transformation adiabatique.
15. Que vaut la variation d'entropie pour une transformation cyclique ?
16. On se place dans le cadre de l'étude des machines dithermes fonctionnant entre une source froide de température constante T_f et une source chaude de température constante T_c . Rappeler et démontrer l'inégalité de Clausius.

Exercices

Données pour l'ensemble des exercices :

Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

Identités thermodynamiques valables pour un corps pur monophasé :

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T}dV \quad \text{et} \quad dS = \frac{dH}{T} - \frac{V}{T}dP$$

Exercices de cours

Exercice 1.1 Variation d'entropie d'un gaz parfait

On s'intéresse à une transformation d'un gaz parfait conduisant le système de l'état (P_1, V_1, T_1) à l'état (P_2, V_2, T_2) . Donner deux expressions de la variation d'entropie du système, l'une en fonction de la capacité thermique à volume constant du gaz parfait, des températures et des volumes et l'autre en fonction de la capacité thermique à pression constante du gaz, des températures et des pressions.

On suppose ici C_V et C_P constantes.

Exercice 1.2 Variation d'entropie d'une phase condensée incompressible indilatable P.C.I.I.

Exprimer la variation d'entropie d'une phase condensée incompressible indilatable de capacité thermique C constante lors d'une transformation modifiant sa température de T_1 à T_2 .

Exercice 1.3 Le second principe explique le sens du transfert thermique

On envisage un système isolé de volume constant constitué de deux compartiments (T_1, V_1, U_1) et (T_2, V_2, U_2) séparés par une cloison. On suppose que chaque compartiment a un volume constant. On prend $T_1 < T_2$. On s'intéresse à la transformation élémentaire au moment où les deux compartiments sont mis en contact.

1. Exprimer la variation élémentaire d'entropie dS_1 du compartiment 1 en fonction de l'énergie thermique élémentaire reçue par ce compartiment δQ_1 et de la température du compartiment 1 T_1 .
2. Exprimer la variation élémentaire d'entropie dS_2 du compartiment 2 en fonction de δQ_1 et T_2 .
3. Déterminer le signe de la variation d'entropie du système ensemble des deux compartiments.
4. Dédire des questions précédentes le signe de δQ_1 .

Exercice 1.4 Variation d'entropie lors d'un changement d'état

Prenons un changement d'état d'une masse m d'une phase 1 vers une phase 2 à température $T_{1 \rightarrow 2}$ et pression constante. On note $\ell_{1 \rightarrow 2}$ l'enthalpie massique de changement d'état $1 \rightarrow 2$.

1. Exprimer l'énergie thermique reçue par le système au cours de la transformation.
2. Le changement d'état étant supposé réversible, exprimer la variation d'entropie en fonction de m , $\ell_{1 \rightarrow 2}$ et $T_{1 \rightarrow 2}$.
3. Cette expression est-elle modifiée si le changement d'état du même état initial au même état final n'est pas réversible ?

Exercice 1.5 Variation d'entropie au cours d'une transformation adiabatique

1. Justifier qu'au cours d'une transformation adiabatique, $\Delta S \geq 0$.
2. Montrer alors que l'entropie augmente jusqu'à être maximale à l'équilibre final.
3. Montrer qu'une transformation adiabatique réversible est aussi qualifiée de transformation isentropique.

Exercice 1.6 Machines dithermes et inégalité de Clausius

Dans une machine ditherme, un système fluide décrit un cycle de transformations, au cours duquel il reçoit algébriquement :

- De l'énergie thermique Q_c de la part d'une source dite chaude, dont la température T_c est élevée ;
 - De l'énergie thermique Q_f de la part d'une source froide de température plus basse notée T_f ;
 - Du travail W_{cycle} .
1. Faire un schéma synoptique de la machine.
 2. Que vaut la variation d'entropie au cours de la transformation cyclique subie par le fluide ?
 3. Exprimer l'entropie d'échange.
 4. Dédurre des questions précédentes l'inégalité de Clausius.

Exercices**Exercice 1.7 Bilan entropique 1**

2 mol de gaz parfait subissent une compression isotherme à la température $T_0 = 298 \text{ K}$ de la pression P_0 à la pression $2P_0$.

Exprimer le transfert thermique, la variation d'entropie, l'entropie d'échange ainsi que l'entropie créée.

Exercice 1.8 Bilan entropique 2

Un cylindre vertical, de section $S = 100 \text{ cm}^2$, est fermé par un piston horizontal de masse négligeable, mobile sans frottement. $n = 1,0 \text{ mol}$ de gaz parfait est initialement enfermée dans le cylindre. La température extérieure $T_0 = 300 \text{ K}$ et la pression extérieure $P_0 = 1,0 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ sont supposées constantes. Les parois du cylindre et du piston sont perméables au transfert thermique. On applique brutalement la surcharge de poids $1\,000 \text{ N}$. Le gaz atteint un nouvel état d'équilibre (P_1, V_1, T_1) . Exprimer puis calculer l'entropie créée.

Exercice 1.9 Calorimétrie

Pour déterminer la capacité thermique de l'intérieur d'un calorimètre, on réalise l'expérience suivante : on introduit $m_1 = 200 \text{ g}$ d'eau froide et on attend que l'équilibre thermique se réalise (la température est alors $\theta_1 = 20^\circ\text{C}$), puis on introduit $m_2 = 400 \text{ g}$ d'eau chaude à la température de $\theta_2 = 80^\circ\text{C}$. On mesure la température finale : $\theta_f = 57^\circ\text{C}$.

1. Déterminer la capacité thermique de l'intérieur du calorimètre en supposant le calorimètre idéal.

On introduit un bloc de fer de masse $m = 100 \text{ g}$ initialement à la température $\theta_2 = 80^\circ\text{C}$.

2. Calculer la température finale à l'intérieur du calorimètre.
3. Quelle est l'entropie créée au cours de cette transformation ?

Données : Capacités thermiques massiques en $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$: $c_{\text{Fe}} = 452$; $c_{\text{eau}} = 4185$; Capacité thermique molaire à pression constant pour le gaz : $C_{pm} = 29 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

Exercice 1.10 Machine monotherme (Agro Vêto)

On considère un système décrivant un cycle thermodynamique dans une machine monotherme échangeant de l'énergie thermique avec une source à la température T_1 . On note Q_{cycle} l'énergie thermique reçue algébriquement par le système en provenance de la source et W_{cycle} le travail reçu algébriquement par le système durant le cycle complet.

1. Lorsque le système décrit un cycle complet, quelles sont les valeurs particulières de la variation d'énergie interne ΔU et d'entropie ΔS du système ?
2. En utilisant les deux premiers principes de la thermodynamique, montrer que dans ce cas le système peut uniquement recevoir du travail et fournir de l'énergie.
3. Quelles sont les valeurs de W_{cycle} et Q_{cycle} lorsque l'évolution thermodynamique du système est réversible ?

Exercice 1.11 Pompage d'eau (Agro Vêto)

Pour puiser l'eau en sous-sol, on utilise une pompe alimentée par un moteur solaire, machine ditherme. Un concentrateur solaire permet de récupérer le transfert thermique du Soleil sur la zone de récupération de la chaleur où la température atteint la valeur $T_c = 600$ K. La température du fluide dans la zone froide est $T_f = 300$ K. On note Q_c et Q_f les transferts thermiques reçues algébriquement par le système durant le cycle complet en provenance respectivement des sources thermiques de températures constantes T_c et T_f .

1. Montrer que Q_c peut s'exprimer de deux façons différentes en fonction de Q_f :

$$Q_c = a_1 Q_f - W_{\text{cycle}}$$

$$Q_c = a_2 Q_f + a_3 \cdot S_c$$

où a_1 est une constante, a_2 et a_3 deux expressions faisant intervenir T_f et T_c et S_c est l'entropie créée au cours du cycle.

On se place par la suite dans le cas particulier où $a_3 S_c = -1$ J et $W_{\text{cycle}} = -0,5$ J.

2. Déterminer les valeurs numériques respectives de Q_f et Q_c . Interpréter les signes de Q_c et Q_f .
3. Définir le rendement η du moteur. Faire l'application numérique.
4. Pour une puissance thermique $\mathcal{P}_{\text{th}} = 1$ kW, quelle est la puissance mécanique $\mathcal{P}_{\text{méca}}$ du moteur ?
5. Quel débit de volume D_V d'eau pourrait-on extraire d'un puits où l'eau se trouve à $h = 5$ m en dessous du sol ? On prendra pour l'accélération de pesanteur $g = 9,8 \text{ m.s}^{-2}$.

Exercice 1.12 Surfusion de la glace (CCINP)

1. Tracer l'allure du diagramme d'état de l'eau avec en abscisse la température et en ordonnée la pression en indiquant les phases stables dans les différents domaines.
2. Exprimer puis calculer l'énergie thermique reçue par $m = 1$ kg d'eau qui passe, à la pression $P^\circ = 1$ bar, de la température initiale $\theta_1 = 4$ °C à la température finale $\theta_2 = -10$ °C. On décomposera la transformation réelle en plusieurs transformations simples en précisant pourquoi il est possible de le faire (on sera amené à faire ce type de démarche dans les questions suivantes).

L'eau peut assez facilement présenter du retard à la solidification quand l'eau se refroidit à pression constante : le phénomène s'appelle surfusion. Dans le cas de l'eau, la phase liquide métastable peut se maintenir de 0 °C à -39 °C ; mais le contact avec un objet fait se solidifier au moins partiellement l'eau de façon rapide et irréversible. Le verglas est un dépôt mince et lisse de glace issue d'eau de pluie en surfusion.

3. Pourquoi peut-on considérer la solidification d'une eau en surfusion comme isenthalpique ?
4. En supposant que l'eau de pluie est à $\theta_{\text{pluie}} = -10$ °C et qu'elle évolue vers un état biphasé à 0 °C à l'arrivée au sol, quelle proportion x en masse de glace obtient-on ?

Ensuite, les transferts thermiques ont le temps de se faire avec le sol considéré comme un thermostat de température $T_{\text{sol}} = -10$ °C = 263 K.

5. Sachant que l'eau passe de l'état biphasé de la question 4 à l'état monophasé stable en équilibre thermique avec le sol, que vaut l'énergie thermique fournie à l'eau par unité de surface quand le sol se recouvre d'une épaisseur $e = 1$ mm de verglas ?
6. Faire un bilan entropique littéral pour $m = 1$ kg d'eau qui passe de l'état surfondu à $\theta_i = -10$ °C à l'état solide à $\theta_f = -10$ °C en calculant : la variation d'entropie de l'eau, la variation d'entropie du sol et la création d'entropie.

Données : L'eau est caractérisée par les valeurs regroupées dans le tableau ci-dessous :

	Masse volumique à 0 °C	Capacité thermique massique à 0 °C
Eau à l'état liquide	$\rho_\ell = 1\,000 \text{ kg.m}^{-3}$	$c_\ell = 4,22 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$
Eau à l'état solide	$\rho_s = 917 \text{ kg.m}^{-3}$	$c_s = 2,06 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$

Le point triple de l'eau correspond à la température $T_t = 273,16$ K et à la pression $P_t = 0,06$ bar. L'équilibre solide = liquide de l'eau a lieu à $T_{\text{fusion}} = 273,15$ K pour la pression $P^\circ = 1$ bar.

Le point critique de l'eau correspond à la température $T_c = 647,15$ K et à la pression $P_c = 218$ bar.

L'enthalpie standard massique de fusion de la glace vaut à 0 °C : $\ell_{\text{fusion}} = 333 \text{ kJ.kg}^{-1}$.

Correction de l'interro de cours

1. Voir encadré dans l'essentiel du cours : « l'entropie : un nouveau paramètre d'état ».
2. Pour un système comportant de l'eau liquide et de l'eau solide, l'entropie du système est égal à la somme des entropies des sous-systèmes $S = S_{\text{liquide}} + S_{\text{solide}}$ ce qui implique $\Delta S = \Delta S_{\text{liquide}} + \Delta S_{\text{solide}}$.
3. Voir encadré dans l'essentiel du cours « Entropie et désordre » ainsi que l'explication avec les microétats.
4. Voir encadré dans l'essentiel du cours « Entropie et information ».

5. Voir exercice 1.1 pour la démarche. On choisit ici $dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T}dV$ avec $dU = mc_v dT$ et $n = \frac{m}{M}$:

$$\Delta S = mc_v \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + \frac{m}{M} R \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

6. Voir exercice 1.1 pour la démarche. On choisit ici $dS = \frac{dH}{T} - \frac{V}{T}dP$ avec $dH = nC_{pm} dT$:

$$\Delta S = nC_{pm} \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) - nR \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right)$$

7. Voir exercice 1.2 pour la démarche. $\Delta S = nC_m \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right)$.

8. Voir encadré dans l'essentiel du cours « Formulation lors d'une transformation élémentaire ».

9. Voir encadré dans l'essentiel du cours « Formulation lors d'une transformation finie ».

10. Voir dans l'essentiel du cours « Application du second principe à un thermostat ». $\Delta S_{\text{therm}} = -\frac{Q}{T_0}$.

Pour les questions 11 à 13, voir l'essentiel du cours « Application du second principe à un changement d'état » et exercice 1.4.

11. $\Delta S = \frac{m\ell_{\text{vap}}}{T_{\text{vap}}}$

12. L'enthalpie molaire de solidification est l'opposée de l'enthalpie molaire de fusion : $L_{m,\text{sol}} = -L_{m,\text{fus}}$

$$\Delta S = -\frac{nL_{m,\text{fus}}}{T_0}$$

13. La variation d'entropie du système dépend de l'enthalpie massique de sublimation $\Delta_{\text{sub}}h$ et de la température T_0 du changement d'état :

$$\Delta S = \frac{m\Delta_{\text{sub}}h}{T_0}$$

14. Voir exercice 1.5.

15. $\Delta_{\text{cycle}} S = 0$.

16. Voir exercice 1.6.

Corrections des exercices

Exercice 1.1 Variation d'entropie d'un gaz parfait

L'équation d'état $PV = nRT$ des gaz parfaits permet d'écrire : $\frac{P}{T} = \frac{nR}{V}$ et $\frac{V}{T} = \frac{nR}{P}$. Les lois de Joule s'écrivent : $dU = C_V dT$ et $dH = C_P dT$, C_V est la capacité thermique à volume constant et C_P la capacité thermique à pression constante.

Rappel : Les lois de Joule sont valables quelle que soit la transformation subie par le gaz parfait. Il n'est pas nécessaire d'avoir le volume constant ou la pression constante. Les identités thermodynamiques s'écrivent alors :

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} \quad \text{et} \quad dS = C_P \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P}$$

Lors d'une transformation où le système passe de l'état (P_1, V_1, T_1) à l'état (P_2, V_2, T_2) , la variation d'entropie du système s'obtient en intégrant avec C_V et C_P constantes :

$$\Delta S = S_2 - S_1 = C_V \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} + nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = C_V \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = C_P \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} - nR \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} = C_P \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) - nR \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right)$$

Exercice 1.2 Variation d'entropie d'une phase condensée incompressible indilatable P.C.I.I.

Une phase condensée incompressible indilatable est un système liquide ou solide pour lequel le volume ne dépend ni de la pression ni de la température. Son équation d'état est $V = \text{cte}$ donc $dV = 0$.

On a de plus $dU = C dT$.

La variation élémentaire d'entropie s'obtient à partir de $dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} dV$:

$$dS = C \frac{dT}{T}$$

Lors d'une transformation où le système a sa température qui passe de T_1 à T_2 , la variation d'entropie du système s'obtient en intégrant avec C constante :

$$\Delta S = S_2 - S_1 = C \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = C \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)$$

Exercice 1.3 Le second principe explique le sens du transfert thermique

1. On utilise l'identité thermodynamique $dS_1 = \frac{1}{T_1} dU_1 + \frac{P_1}{T_1} dV_1$. Le volume est constant $dV_1 = 0$ et le premier principe permet d'écrire $dU_1 = \delta Q_1$. On a alors $dS_1 = \frac{\delta Q_1}{T_1}$.

2. La même démarche conduit à $dS_2 = \frac{\delta Q_2}{T_2}$. L'ensemble est isolé, l'énergie thermique reçue par 2 est donnée par 1 : $\delta Q_2 = -\delta Q_1$.

$$dS_2 = -\frac{\delta Q_1}{T_2}$$

3. Appliquons le second principe au système {ensemble des deux compartiments} :

$$dS = \delta S_e + \delta S_c$$

$\delta S_e = 0$ car le système est isolé ; $\delta S_c > 0$ car la transformation est irréversible (dans l'état final, les deux compartiments sont à la même température, ils ne retrouvent pas leurs températures initiales en faisant la transformation inverse). Nous avons alors $dS > 0$.

4. S est additive donc $S = S_1 + S_2$ et ainsi $dS = dS_1 + dS_2$. On utilise les questions précédentes :

$$dS = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \delta Q_1$$

Nous avons $T_1 < T_2$ donc $\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) > 0$. Le second principe donne $dS > 0$. Nous avons alors $\delta Q_1 > 0$. Le compartiment 1 reçoit de l'énergie thermique de la part du compartiment 2. Le transfert thermique va du compartiment de plus haute température vers le compartiment de plus basse température.

Seul le second principe permet d'attribuer un sens au transfert thermique, le premier principe non.

Exercice 1.4 Variation d'entropie lors d'un changement d'état

1. Pour un changement d'état, nous avons $\Delta H = m\ell_{1 \rightarrow 2}$.

Par ailleurs, comme la pression est imposée, un bilan enthalpique permet d'écrire : $\Delta H = Q$.

Nous en déduisons :

$$Q = m\ell_{1 \rightarrow 2}$$

2. Appliquons le second principe à une transformation réversible (qui implique l'équilibre thermique $T = T_{\text{ext}}$ ainsi que $S_c = 0$) :

$$\Delta S = \frac{Q}{T}$$

En utilisant la question précédente, nous pouvons écrire :

$$\Delta S = \frac{m\ell_{1 \rightarrow 2}}{T_{1 \rightarrow 2}}$$

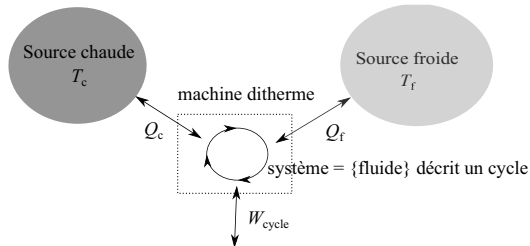
3. Cette expression est généralisable à un changement d'état qui serait irréversible puisque, comme S est un paramètre d'état, ΔS ne dépend pas de la façon dont on passe d'un état initial à un état final donnés.

Exercice 1.5 Variation d'entropie au cours d'une transformation adiabatique

1. Au cours d'une transformation adiabatique $Q = 0$ donc $S_e = 0$. Le second principe donne $\Delta S = S_c$ et permet d'écrire $\Delta S \geq 0$.
2. L'inégalité correspond à une transformation irréversible ($\Delta S > 0$ signifie que l'entropie augmente), ce qui est le cas de toutes les transformations réelles. L'entropie augmente jusqu'à atteindre un état d'équilibre où elle est alors constante et adopte donc une valeur maximale.
3. Pour une transformation adiabatique $S_e = 0$ réversible $S_c = 0$, le second principe entraîne $\Delta S = 0$: l'entropie est constante au cours d'une telle transformation que l'on peut qualifier d'« iso-entropique » soit isentropique.

Exercice 1.6 Machines dithermes et inégalité de Clausius

1.



2. La transformation est cyclique donc $\Delta S = 0$.

3. L'entropie d'échange est égale à : $S_e = \frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f}$.

4. Le second principe $\Delta S = S_e + S_c$ donne : $0 = \frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} + S_c$ soit $\frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} = -S_c$.

Or $S_c \geq 0$ donc $\frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} \leq 0$: on reconnaît l'inégalité de Clausius qui est donc un bilan entropique pour une machine ditherme.

Remarque : dans le cas où la machine ditherme fonctionne avec des sources de chaleur de température variable, on rappelle que le raisonnement est le même mais qu'il faut utiliser les formulations élémentaires des principes. L'inégalité de Clausius s'écrit alors : $\frac{\delta Q_c}{T_c} + \frac{\delta Q_f}{T_f} \leq 0$.

Exercice 1.7 Bilan entropique 1

Système = {gaz parfait}

Pour exprimer le transfert thermique, utilisons la méthode :

- Exprimons le travail des forces pressantes.

Lors d'une transformation isotherme (réversible) d'un gaz parfait, l'expression du travail est :

$$W = \int_{V_i}^{V_f} -P dV = -nRT_0 \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = -nRT_0 \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$$

Il s'agit ici d'une compression de l'état (P_0, V_i, T_0) à l'état $(2P_0, V_f, T_0)$ avec $P_0 V_i = nRT_0$ et $2P_0 V_f = nRT_0$. Nous avons ainsi $\frac{V_f}{V_i} = \frac{1}{2}$ donc $W = nRT_0 \ln 2$.

Remarque : nous pouvons vérifier que le travail est positif puisqu'il s'agit d'une compression.

- Exprimons la variation d'énergie interne sachant que pour un gaz parfait, $dU = C_V dT$. Comme la température est constante, $dT = 0$ donc $dU = 0$ et ainsi $\Delta U = 0$.
- Appliquons le premier principe : $\Delta U = W + Q$. $\Delta U = 0$ donc :

$$Q = -W = -nRT_0 \ln 2$$

Pour exprimer la variation d'entropie ainsi que l'entropie créée, utilisons la méthode **1.2** :

Comme on a une indication sur le volume, utilisons $S(U, V)$ et prenons l'identité thermodynamique suivante :

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} dV$$

La première loi de Joule et l'équation d'état des gaz parfaits permettent d'écrire :

$$dS = \frac{C_V dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

La température du système est constante donc $dT = 0$.

Il ne reste plus qu'à intégrer :

$$\Delta S = nR \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) = -nR \ln 2$$

La transformation est réversible, $S_c = 0$ et $S_e = \Delta S$.

Exercice 1.8 Bilan entropique 2

Système = {gaz parfait contenu dans le cylindre}

Décrivons les états initial et final du système en traduisant l'équilibre thermique (les parois sont perméables au transfert thermique, la température du système est égale à celle du milieu extérieur) et l'équilibre mécanique (somme vectorielle des forces s'appliquant sur une paroi mobile nulle) :

État initial ($P_0 = 1,0 \cdot 10^5$ Pa, V_0, T_0) avec $P_0 V_0 = nRT_0$.

État final ($P_1 = P_0 + \frac{F}{S} = 1,0 \cdot 10^5 + \frac{1000}{100 \cdot 10^{-4}} = 2,0 \cdot 10^5$ Pa = $2P_0, V_1, T_0$) avec $2P_0 V_1 = nRT_0$.

- Exprimons la variation d'entropie en utilisant l'identité thermodynamique suivante :

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} dV$$

Le gaz est parfait donc :

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

Où C_V est la capacité thermique à volume constant du gaz. Intégrons entre l'état initial (P_0, V_0, T_0) et l'état final (P_1, V_1, T_0) et utilisons les équations d'état :

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_1}{V_0} = nR \ln \frac{1}{2} = -nR \ln 2$$

- Exprimons l'entropie d'échange en utilisant le second principe de la thermodynamique :

$$\delta S_e = \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} = \frac{\delta Q}{T_0}$$

T_0 étant constant, lorsque l'on intègre, on a : $S_e = \frac{Q}{T_0}$.

D'après le premier principe, $\Delta U = W + Q$ avec $\Delta U = U_f - U_i$.

Or, comme le gaz est parfait, d'après la première loi de Joule, U ne dépend que de la température. Nous avons $T_i = T_f = T_0$ donc $U_i = U_f$ et $\Delta U = 0$.

Nous avons ainsi $Q = -W$.

Exprimons le travail. La transformation étant brutale, dès le début de la transformation, la pression extérieure est $P_{\text{ext}} = P_1$: la transformation est donc monobare. Ainsi : $W = -P_1 (V_1 - V_0)$. On a ainsi :

$$Q = P_1 V_1 - P_1 V_0 = P_1 V_1 - 2P_0 V_0 = nRT_0 - 2nRT_0 = -nRT_0$$

L'expression de l'entropie d'échange est finalement : $S_e = -nR$.

- Déduisons des expressions précédentes celle de l'entropie créée en appliquant le second principe :

$$S_c = \Delta S - S_e = nR (1 - \ln 2) = 1,0 \times 8,31 \times (1 - \ln 2) = 2,5 \text{ J.K}^{-1}$$

Exercice 1.9 Calorimétrie

1. Système étudié = {intérieur du calorimètre et accessoires, eau froide ef, eau chaude ec}

Dans un calorimètre idéal, la transformation est monobare $\Delta H = Q$ et adiabatique $Q = 0$: $\Delta H = 0$.

Par ailleurs, H est additive : $\Delta H = \Delta H_{\text{calo}} + \Delta H_{\text{ef}} + \Delta H_{\text{ec}}$.

Le calorimètre chauffe de T_1 à T_f : $\Delta H_{\text{calo}} = K (T_f - T_1)$.

L'eau froide chauffe de T_1 à T_f : $\Delta H_{\text{ef}} = m_1 c_{\text{eau}} (T_f - T_1)$.

L'eau chaude refroidit de T_2 à T_f : $\Delta H_{\text{ec}} = m_2 c_{\text{eau}} (T_f - T_2)$.

$$K (T_f - T_1) + m_1 c_{\text{eau}} (T_f - T_1) + m_2 c_{\text{eau}} (T_f - T_2) = 0$$

On en déduit la capacité du calorimètre :

$$K = \frac{-m_1 c_{\text{eau}} (T_f - T_1) - m_2 c_{\text{eau}} (T_f - T_2)}{T_f - T_1}$$

$$K = \frac{-0,2 \times 4185 \times (57 - 20) - 0,4 \times 4185 \times (57 - 80)}{57 - 20} = 204 \text{ J.K}^{-1}$$

2. Système étudié = {intérieur du calorimètre et accessoires et fer}

Nous avons à nouveau $\Delta H = 0$.

$$\Delta H = \Delta H_{\text{calo}} + \Delta H_{\text{fer}}$$

La température du calorimètre passe de T_1 à T_f : $\Delta H_{\text{calo}} = K (T_f - T_1)$.

La température du gaz parfait passe de T_1 à T_f : $\Delta H_{\text{gp}} = n C_{\text{pm}} (T_f - T_1)$

La température du fer passe de T_2 à T_f : $\Delta H_{\text{fer}} = m_2 c_{\text{fer}} (T_f - T_2)$.

$$K (T_f - T_1) + m_2 c_{\text{fer}} (T_f - T_2) = 0$$

On en déduit la température finale :

$$T_f = \frac{KT_1 + m_2 c_{\text{fer}} T_2}{K + m_2 c_{\text{fer}}}$$

$$T_f = \frac{203 \times 293 + 0,1 \times 452 \times 353}{203 + 0,1 \times 452} = 304 \text{ K}$$

La température finale est donc égale à 31 °C.

3. D'après le second principe, $\Delta S = S_e + S_c$. Or, $S_e = 0$ car la transformation est adiabatique et ainsi, $\Delta S = S_c$.

L'entropie créée est donc égale à la variation d'entropie, que l'on va exprimer.

L'entropie est une fonction d'état considérée additive donc $\Delta S = \Delta S_{\text{calo}} + \Delta S_{\text{fer}}$.

L'intérieur du calorimètre et les accessoires ainsi que le fer sont des phases condensées donc $dS = C \frac{dT}{T}$. En intégrant, on a :

$$\Delta S_{\text{calo}} = K \ln \left(\frac{T_f}{T_1} \right)$$

$$\Delta S_{\text{fer}} = m_2 c_{\text{fer}} \ln \left(\frac{T_f}{T_2} \right)$$

L'entropie créée s'écrit alors :

$$S_c = \Delta S = K \ln \left(\frac{T_f}{T_1} \right) + m_2 c_{\text{fer}} \ln \left(\frac{T_f}{T_2} \right)$$

$$S_c = 203 \times \ln \left(\frac{304}{293} \right) + 0,1 \times 452 \times \ln \left(\frac{304}{353} \right) = 0,73 \text{ J.K}^{-1}$$

Remarque : on vérifie ici que l'entropie créée est bien positive.

Exercice 1.10 Machine monotherme (Agro Vêto)

1. Le système subit une transformation cyclique : $\Delta U = 0$ et $\Delta S = 0$.
2. D'après les deux premiers principes de la thermodynamique, on peut écrire :

$$\Delta U = Q_{\text{cycle}} + W_{\text{cycle}} \quad \text{et} \quad \Delta S = \frac{Q_{\text{cycle}}}{T_1} + S_c \quad \text{soit}$$

$$0 = Q_{\text{cycle}} + W_{\text{cycle}} \quad \text{et} \quad 0 = \frac{Q_{\text{cycle}}}{T_1} + S_c$$

On en déduit $Q_{\text{cycle}} = -T_1 S_c$ et $W_{\text{cycle}} = -Q_{\text{cycle}}$.

Comme $S_c \geq 0$, $Q_{\text{cycle}} \leq 0$ et $W_{\text{cycle}} \geq 0$: le système cède de l'énergie thermique et reçoit du travail, c'est un récepteur.

3. Lorsque l'évolution est réversible, $S_c = 0$ donc $Q_{\text{cycle}} = W_{\text{cycle}} = 0$: le système ne subit aucune transformation. Il n'y a pas de machine thermique monotherme réversible.

Exercice 1.11 Pompage d'eau (Agro Vétô)

1. Système={fluide dans le moteur}. On applique les deux premiers principes sachant que les transformations sont cycliques ($\Delta U = 0$ et $\Delta S = 0$) :

$$Q_c + Q_f + W_{\text{cycle}} = 0$$

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

On en déduit :

$$Q_c = -Q_f - W_{\text{cycle}} \quad (1)$$

$$Q_c = -T_c \frac{Q_f}{T_f} - T_c S_c \quad (2)$$

Par identification avec les expressions de l'énoncé, on a : $a_1 = -1$; $a_2 = -\frac{T_c}{T_f}$ et $a_3 = -T_c$.

On se place par la suite dans le cas particulier où $a_2 = -2$.

2. Exprimons Q_c et Q_f : on remplace l'expression de Q_c de (2) dans (1) :

$$-T_c \frac{Q_f}{T_f} - T_c S_c = -Q_f - W_{\text{cycle}}$$

$$Q_f \left(1 - \frac{T_c}{T_f}\right) = -W_{\text{cycle}} + T_c S_c$$

$$Q_f = \frac{-W_{\text{cycle}} + T_c S_c}{1 - \frac{T_c}{T_f}}$$

$$Q_c = -Q_f - W_{\text{cycle}} = -\frac{-W_{\text{cycle}} + T_c S_c}{1 - \frac{T_c}{T_f}} - W_{\text{cycle}}$$

Faisons les applications numériques :

$$Q_f = \frac{0,5 + 1}{1 - 2} = -1,5 \text{ J}$$

$$Q_c = -Q_f - W_{\text{cycle}} = 1,5 + 0,5 = 2,0 \text{ J}$$

Le système reçoit de l'énergie thermique de la part de la source chaude $Q_c > 0$, cède de l'énergie thermique à la source froide $Q_f < 0$ et cède du travail $W_{\text{cycle}} < 0$.

3. Le rendement est la grandeur utile (pour un moteur $-W_{\text{cycle}}$) sur la grandeur dépensée (pour un moteur $Q_c > 0$) :

$$\eta = -\frac{W_{\text{cycle}}}{Q_c} = \frac{0,5}{2} = 0,25$$

4. Le rendement peut aussi s'exprimer avec les puissances : $\eta = \frac{\mathcal{P}_{\text{méca}}}{\mathcal{P}_{\text{th}}}$.

$$\mathcal{P}_{\text{méca}} = \eta \times \mathcal{P}_{\text{th}} = 0,25 \text{ kW}$$

5. On applique le premier principe pour l'eau qui s'écoule entre l'entrée de la pompe à 5 m de profondeur et la sortie de la pompe en surface :

$$D_m \left[h + \frac{1}{2} v^2 + gz \right]_e^s = \mathcal{P}_{\text{méca}} + \mathcal{P}'_{\text{th}}$$

On suppose que l'eau a la même température en entrée et en sortie : $h_s - h_e = c(T_s - T_e) = 0$, on néglige la variation d'énergie cinétique $\frac{1}{2}v_s^2 - \frac{1}{2}v_e^2 = 0$ et on suppose que l'eau n'échange aucune énergie thermique au cours du pompage $\mathcal{P}'_{th} = 0$.

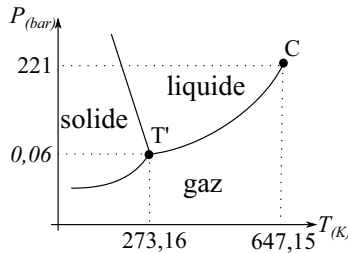
Par ailleurs, $D_m = \rho D_V$.

$$\rho D_V g (z_s - z_e) = \mathcal{P}_{méca}$$

$$D_V = \frac{\mathcal{P}_{méca}}{\rho g (z_s - z_e)} = \frac{0,25 \cdot 10^3}{1 \cdot 10^3 \times 5} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1} = 5 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$$

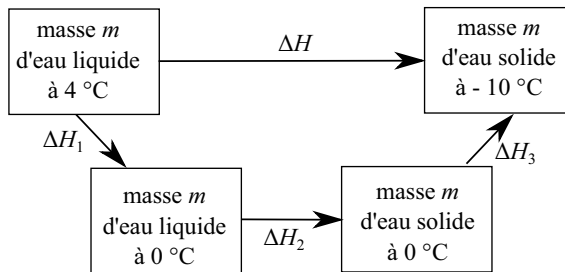
Exercice 1.12 Surfusion de la glace (CCINP)

1.



2. L'état initial est une masse m d'eau à 4°C donc sous forme liquide et l'état final est la masse m d'eau sous forme solide à -10°C .

La pression étant constante, il a été vu en première année que l'énergie thermique reçue par le système est égale à sa variation d'enthalpie : $\Delta H = Q$. H étant un paramètre d'état, sa variation ne dépend pas de la transformation menant d'un état initial à un état final donnés. Nous envisageons alors la décomposition suivante qui permet pour chaque étape d'exprimer la variation d'enthalpie :



$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

Lorsque la température de l'eau liquide passe de T_1 à T_{fus} : $\Delta H_1 = mc_\ell (T_{fus} - T_1)$.

Lors de la solidification à T_{fus} : $\Delta H_2 = -m\ell_{fus}$.

Lorsque la température de l'eau solide passe de T_{fus} à T_2 : $\Delta H_3 = mc_s (T_2 - T_{fus})$.

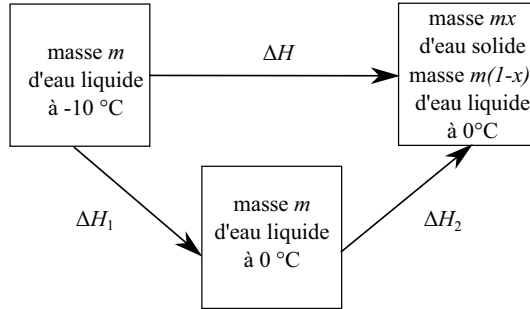
L'énergie thermique reçue par le système est donc :

$$Q = mc_\ell (T_{fus} - T_1) - m\ell_{fus} + mc_s (T_2 - T_{fus}) = 1 \times 4,22 \times (-4) - 1 \times 333 + 1 \times 2,06 \times (-10)$$

$$Q = -370 \text{ kJ}$$

3. Nous avons encore $\Delta H = Q$ car la pression est constante. Or, la transformation est rapide, on peut donc émettre l'hypothèse qu'elle est adiabatique : $Q = 0$. Ainsi, $\Delta H = 0$: la transformation est bien isenthalpique.

4. Exprimons la variation d'enthalpie en utilisant la décomposition suivante :



x est la fraction qui s'est solidifiée donc mx est la masse qui s'est solidifiée.

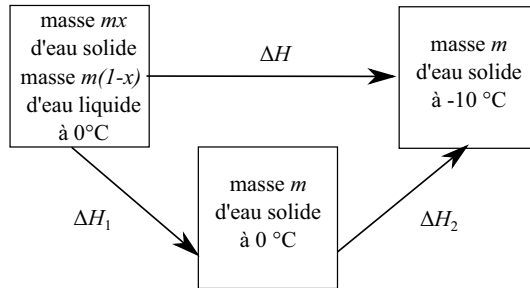
$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = mc_\ell (T_{\text{fus}} - T_{\text{pluie}}) - mx\ell_{\text{fus}}$$

D'après la question précédente, $\Delta H = 0$.

$$mc_\ell (T_{\text{fus}} - T_{\text{pluie}}) - mx\ell_{\text{fus}} = 0$$

$$x = \frac{c_\ell (T_{\text{fus}} - T_{\text{pluie}})}{\ell_{\text{fus}}} = \frac{c_\ell (\theta_{\text{fus}} - \theta_{\text{pluie}})}{\ell_{\text{fus}}} = \frac{4,22 \times (0 + 10)}{333} = 0,13$$

5. On décompose à nouveau la transformation :



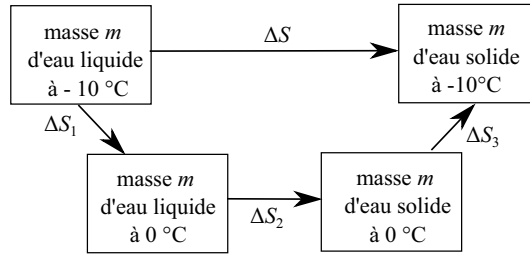
$$\Delta H = Q = -(1-x)m\ell_{\text{fus}} + mc_s (T_{\text{sol}} - T_{\text{fus}})$$

On peut écrire : $m = \rho_s Se$ L'énergie thermique reçue par unité de surface est égale à : $\frac{Q}{S} = -(1-x)\rho_s e\ell_{\text{fus}} + \rho_s ec_s (T_{\text{sol}} - T_{\text{fus}})$.

$$\frac{Q}{S} = -(1-0,13) \times 917 \times 1 \cdot 10^{-3} \times 333 \cdot 10^3 + 917 \times 1 \cdot 10^{-3} \times 2,06 \cdot 10^3 \times (-10)$$

$$\frac{Q}{S} = -285 \cdot 10^3 \text{ J.m}^{-2}$$

6. Dans cette question, on propose la décomposition suivante :



L'entropie étant un paramètre d'état, sa variation ne dépend pas de la transformation qui conduit d'un état initial à un état final donnés :

$$\Delta S_{\text{eau}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$$

Lorsque la température de l'eau liquide (P.C.I.I.) passe de T_i à T_{fus} , on utilise le raisonnement vu dans l'exercice 1.2 :

$$\Delta S_1 = mc_\ell \ln \left(\frac{T_{\text{fus}}}{T_i} \right)$$

Lors de la solidification à T_{fus} :

$$\Delta S_2 = -\frac{m\ell_{\text{fus}}}{T_{\text{fus}}}$$

Lorsque la température de l'eau solide (P.C.I.I.) passe de T_{fus} à T_f :

$$\Delta S_3 = mc_s \ln \left(\frac{T_f}{T_{\text{fus}}} \right)$$

La variation d'entropie de l'eau est donc égale :

$$\Delta S_{\text{eau}} = mc_\ell \ln \left(\frac{T_{\text{fus}}}{T_i} \right) - \frac{m\ell_{\text{fus}}}{T_{\text{fus}}} + mc_s \ln \left(\frac{T_f}{T_{\text{fus}}} \right)$$

$$\Delta S_{\text{eau}} = 4,22 \cdot 10^3 \ln \left(\frac{273,15}{263,15} \right) - \frac{333 \cdot 10^3}{273} + 2,03 \cdot 10^3 \ln \left(\frac{263,15}{273,15} \right) = -1,14 \cdot 10^3 \text{ J.K}^{-1}$$

Le sol est un thermostat, source idéale (subissant des transformations réversibles) de température constante donc $\Delta S_{\text{sol}} = \frac{Q_{\text{sol}}}{T_{\text{sol}}} = -\frac{Q_{\text{eau}}}{T_{\text{sol}}}$

L'énergie thermique reçue par le sol est opposée à celle reçue par l'eau : $Q_{\text{sol}} = -Q_{\text{eau}}$. La transformation subie par l'eau s'effectuant à pression constante, $Q_{\text{eau}} = \Delta H_{\text{eau}}$. En adaptant le raisonnement vu dans la question 1, on a :

$$Q_{\text{eau}} = mc_\ell (T_{\text{fus}} - T_i) - m\ell_{\text{fus}} + mc_s (T_f - T_{\text{fus}})$$

$$\Delta S_{\text{sol}} = -\frac{mc_\ell (T_{\text{fus}} - T_i) - m\ell_{\text{fus}} + mc_s (T_f - T_{\text{fus}})}{T_{\text{sol}}}$$

$$\Delta S_{\text{sol}} = -\frac{4,22 \cdot 10^3 \times 10 - 333 \cdot 10^3 + 2,06 \cdot 10^3 \times (-10)}{263,15} = 1,18 \cdot 10^3 \text{ J.K}^{-1}$$

L'échange d'énergie thermique ne se faisant qu'entre l'eau et le sol, l'ensemble est isolé donc $\Delta S_{\text{eau+sol}} = S_c$.

L'entropie étant un paramètre d'état additif : $\Delta S_{\text{eau}+\text{sol}} = \Delta S_{\text{eau}} + \Delta S_{\text{sol}}$.
Nous en déduisons l'entropie créée :

$$S_c = \Delta S_{\text{eau}} + \Delta S_{\text{sol}} = 0,04 \cdot 10^3 \text{ J.K}^{-1} = 40 \text{ J.K}^{-1}$$

Le second principe est bien respecté puisque $S_c > 0$.