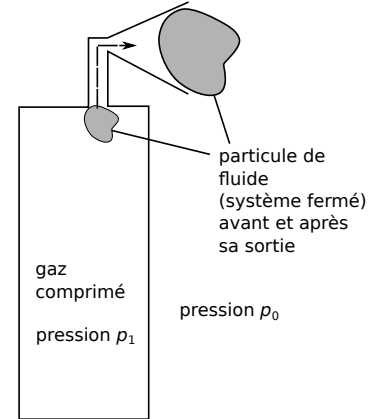


## Remarques sur l'expérience avec la bouteille d'air comprimé

On peut schématiser la bouteille comme représenté ci-contre. Pour étudier la détente de l'air et appliquer les relations connues (comme la relation de Laplace par exemple) il faut considérer un système fermé. On prend donc un volume d'air qui contient  $n$  moles, que l'on suit dans son mouvement (comme la particule de fluide de la statique des fluides).



Ce volume subit la transformation suivante :

$$\text{État initial} \left\{ \begin{array}{l} T_1 = 20^\circ\text{C} = 293\text{ K} \\ p_1 = 5 \text{ bar indiqu\AA} \text{ sur la bouteille} \\ V_1 \end{array} \right. \rightarrow \text{État final} \left\{ \begin{array}{l} T_2 \\ p_2 = p_0 = 1.0 \text{ bar} \\ V_2 \end{array} \right.$$

Il faut ensuite faire des hypothèses. Supposons donc que le gaz se comporte comme un gaz parfait. Supposons également que la détente est adiabatique (car rapide) et réversible.

On peut alors appliquer la loi de Laplace  $p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma$ . On ne veut pas le volume mais la température, donc on remplace  $V$  par  $nRT/p$ , et on obtient donc  $p_1^{1-\gamma} T_1^\gamma = p_2^{1-\gamma} T_2^\gamma$ , soit :

$$T_2 = T_1 \left( \frac{p_1}{p_2} \right)^{(1-\gamma)/\gamma} = 293\text{ K} \left( \frac{5}{1} \right)^{(1-1.4)/1.4} = 185\text{ K} = -88^\circ\text{C}.$$

C'est clairement trop froid par rapport à ce que l'on a constaté. Mais les hypothèses effectuées ici sont probablement trop fortes. Notamment, lorsque le gaz sort de la bouteille il est immédiatement mélangé à l'air ambiant, ce qui le réchauffe en grande partie, et qui n'est donc pas en accord avec l'hypothèse adiabatique.

On remarquera également que notre raisonnement explique le refroidissement du gaz qui sort de la bouteille, mais pas de la bouteille elle-même. En fait, la bouteille se refroidit par conduction thermique entre le haut de la bouteille (qui est froid car c'est l'endroit où le début de la détente se produit) et le reste de la bouteille.

Elle se refroidit aussi un peu à cause du changement d'état liquide  $\rightarrow$  gaz qui a lieu dans la bouteille (quand on la secoue on constate qu'une partie de l'air est sous forme liquide) et qui est endothermique. On en reparlera dans le chapitre 3.

## I Différentes compressions

Note pour tout l'exercice : on a pris  $V_0 = 0.5\text{ L}$ .

### I.4 Compression adiabatique monobare

Posons le problème :

- Système : {gaz contenu dans le cylindre}, c'est un système fermé (donc  $n = \text{cst}$ ).
- Transformation : compression adiabatique et monobare d'un gaz supposé parfait, entre les états :

$$\text{État initial} \left\{ \begin{array}{l} T_0 = 293\text{ K} \\ p_0 = 1.0 \text{ bar} \\ V_0 = 0.5 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \end{array} \right. \rightarrow \text{État final} \left\{ \begin{array}{l} T' \\ p' \\ V' = V_0/\alpha \end{array} \right.$$

avec ici  $\alpha = 2$  (et non pas 20 comme dans les cas précédents, on verra pourquoi).

Qu'implique les hypothèses sur la transformation ?

- Elle est adiabatique, donc la chaleur reçue par le système est  $Q = 0$ .
- Elle est monobare ( $p_{\text{ext}} = \text{cst}$ ), donc on sait que le travail sera facile à calculer :  $\Delta W = -\int p_{\text{ext}} dV$  et ici on connaît  $V'$  et  $V_0$ .
- On se dit alors que si l'on connaît  $W$  et  $Q$ , on peut grâce au 1<sup>er</sup> principe connaître  $\Delta U$ , et donc connaître  $\Delta T$  (car pour un gaz parfait  $\Delta U = C_V \Delta T$ ), et donc  $T'$ . On aura alors ensuite  $p'$  avec la loi des gaz parfait.

Essayons de mener à bien ce programme. On commence donc par  $W$  :

$$\Delta W = -\int p_{\text{ext}} dV = -p_{\text{ext}} \int dV = -p_{\text{ext}}(V' - V_0) = -p_{\text{ext}} V_0 \left( \frac{1}{\alpha} - 1 \right).$$

De plus, on a  $p_{\text{ext}} = p'$ , car dans l'état final l'équilibre mécanique est atteint (voir I.5 si on n'est pas convaincu).

Donc on a  $W = -p' V_0 \left( \frac{1}{\alpha} - 1 \right)$ . On ne peut pas encore le calculer car on ne connaît pas  $p'$ , mais ceci fournit tout de même une première relation.

Ensuite, écrivons le premier principe appliqué au système {gaz} :

$$\begin{aligned} \Delta U &= W + Q = W \\ \frac{nR}{\gamma - 1}(T' - T_0) &= -p' V_0 \left( \frac{1}{\alpha} - 1 \right). \end{aligned} \quad (1)$$

On a donc une équation avec deux inconnues :  $T'$  et  $p'$  (on rappelle que par ailleurs on connaît  $n = p_0 V_0 / (RT_0) = 0.0205 \text{ mol}$ ). On va en éliminer une des deux à l'aide de la relation  $p' V' = nRT'$  : on écrit que  $p' = nRT' / V' = nRT' \alpha / V_0$  et on remplace dans l'équation 1 :

$$\begin{aligned} \frac{nR}{\gamma - 1}(T' - T_0) &= -\frac{nRT' \alpha}{V_0} V_0 \left( \frac{1}{\alpha} - 1 \right) \\ \Leftrightarrow (T' - T_0) &= T'(\gamma - 1)(\alpha - 1) \\ \Leftrightarrow T' &= \frac{T_0}{1 - (\gamma - 1)(\alpha - 1)}. \end{aligned} \quad (2)$$

Cette dernière relation donne  $T'$ . Pour  $\alpha = 2$ , on trouve  $T' = 488 \text{ K} = 215^\circ \text{C}$ . On calcule ensuite aisément le reste :  $p' = nRT' \alpha / V_0 = 3.33 \text{ bar}$ , puis  $W = 83.2 \text{ J}$ ,  $Q = 0$ .

On peut aussi calculer, avec la formule fournie pour un gaz parfait :  $\Delta S = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln \frac{T'}{T_0} + nR \ln \frac{V'}{V_0} = 0.10 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ . Comme la transformation est adiabatique, on a  $S_e = 0$ , et donc  $\Delta S$  correspond aussi à l'entropie créée, qui est strictement positive.

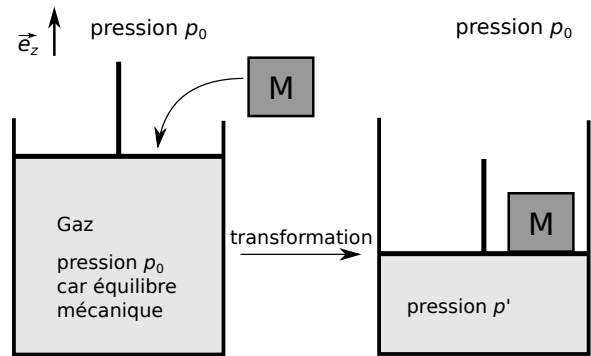
**Remarque :** La dernière des équations 2 impose d'avoir  $1 - (\alpha - 1)(\gamma - 1) > 0$  (sans quoi on trouve  $T' < 0$ , impossible). On rappelle que  $\alpha = V_0 / V'$ . Pour  $\alpha > 1$  (c'est-à-dire une vraie compression où le volume final est inférieur au volume initial), cette condition est équivalente à  $\alpha < \frac{\gamma}{\gamma - 1} = 3.5$  pour  $\gamma = 1.4$ . On ne peut donc pas avoir de rapport de compression supérieur pour une transformation adiabatique monobare. Ceci peut paraître étrange, mais ne l'est en fait pas. Il faut bien comprendre que pour une compression monobare ce n'est pas l'utilisateur qui choisit arbitrairement le rapport de compression  $\alpha$  : comme on applique une force constante sur le piston (c'est la condition monobare), la compression s'arrête dès que la pression dans le cylindre est suffisamment élevée pour compenser cette force, et le rapport  $V' / V_0 = 1 / \alpha$  est alors fixé par cette réponse du système. Il n'est donc pas choisi. De plus, dans des conditions adiabatiques la compression va entraîner une augmentation de température, et la chaleur correspondante ne sera pas évacuée : la pression dans le cylindre sera donc rapidement élevée, ce qui interdira au volume  $V'$  d'être trop petit, et donc à  $\alpha$  de dépasser une certaine valeur.

## I.5 Détermination du volume final $V'$

On utilise le fait que dans l'état final l'équilibre mécanique est atteint. Ceci devrait donner la valeur de la pression dans le cylindre.

L'équilibre mécanique implique que le piston est immobile, et donc les forces qui s'exercent sur lui se compensent. Ces forces sont :

- La force pressante exercée par le gaz à l'intérieur du cylindre :  $F_1 = p' \times \pi R^2$ , dirigée vers le haut.
- La force pressante exercée par l'air de l'atmosphère :  $F_2 = p_0 \times \pi R^2$ , dirigée vers le bas.
- La force exercée par la masse :  $F_3 = Mg$ , dirigée vers le bas.



On a donc  $p' \pi R^2 = p_0 \pi R^2 + Mg$ , soit une pression dans le cylindre dans l'état final  $p' = p_0 + \frac{Mg}{\pi R^2}$ . On note qu'on peut définir  $p_{\text{ext}} = p_0 + \frac{Mg}{\pi R^2}$ , puisque cela correspond à la pression exercée par le milieu extérieur sur le gaz dans le cylindre.

Cherchons enfin  $V'$ . La transformation étant isotherme, on a  $p'V' = nRT_0 = p_0V_0$ , donc  $V' = \frac{p_0}{p'} V_0 = \frac{1}{1 + \frac{Mg}{p_0 \pi R^2}} V_0$ .

L'application numérique donne  $V' = 0.99V_0$ , ce qui n'est pas beaucoup et ce qui montre qu'il faut des forces (et donc ici des masses) importantes pour comprimer un gaz.

## II Mise en contact de deux solides

- 1 - Dans l'état final, l'équilibre thermique est atteint, et on a donc  $T_{f1} = T_{f2}$ . On notera donc  $T_f$  cette température.
- 2 - Commençons par poser le problème en explicitant la transformation :  
État initial : solide 1 ( $T_{10}$ ) + solide 2 ( $T_{20}$ )  $\rightarrow$  solide 1 ( $T_f$ ) + solide 2 ( $T_f$ ).

On a des solides, que l'on va assimiler à des phases condensées incompressibles indilatables. On se souvient qu'on a alors  $\Delta U \simeq \Delta H \simeq C\Delta T$ , valable ici pour chacun des solides.

La variation totale d'énergie interne du système {solide 1 + solide 2} est

$$\begin{aligned} \Delta U &= \Delta U_1 + \Delta U_2 \quad \text{par additivité de } U \\ &= C_1(T_f - T_{10}) + C_2(T_f - T_{20}). \end{aligned}$$

Appliquons ensuite le premier principe au système {solide 1 + solide 2} : on a  $\Delta U = W + Q$ . Or  $Q = 0$  car le système est calorifugé, et on a  $W = 0$  car les solides étant indéformables l'évolution est isochore et donc le travail nul.

Finalement, on a donc

$$0 = \Delta U = C_1(T_f - T_{10}) + C_2(T_f - T_{20}),$$

ce qui permet d'obtenir

$$T_f = \frac{C_1 T_{10} + C_2 T_{20}}{C_1 + C_2}.$$

- 3 - Avec  $C_1 = C_2$  (que l'on notera  $C$ ) on a  $T_f = (T_{10} + T_{20})/2$ .

Avec la formule donnée on peut calculer  $\Delta S$  entre l'état initial et l'état final pour chaque solide, puis pour le système {solide 1 + solide 2} car l'entropie est une fonction d'état additive :

$$\begin{aligned} \Delta S &= C \ln \frac{T_f}{T_{10}} + C \ln \frac{T_f}{T_{20}} \\ &= C \ln \frac{T_f^2}{T_{10} T_{20}} \\ &= C \ln \frac{(T_{10} + T_{20})^2}{4 T_{10} T_{20}}. \end{aligned}$$

Comme le système total est calorifugé, il n'échange pas de chaleur avec l'extérieur, et donc l'entropie échangée au cours de la transformation est  $S_e = \int \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} = 0$ .

D'après le second principe appliqué à ce système on a donc  $S_c = \Delta S$ , soit finalement :

$$S_c = C \ln \frac{(T_{10} + T_{20})^2}{4T_{10}T_{20}}.$$

**Remarque :** On sait que l'on a nécessairement  $S_c \geq 0$ . On peut donc se demander si c'est bien le cas avec l'expression précédente. Elle peut être réécrite comme  $S_c = 2C \ln \frac{(T_{10} + T_{20})/2}{\sqrt{T_{10}T_{20}}}$ . Or on sait que la moyenne arithmétique est supérieure à la moyenne géométrique, donc que  $(T_{10} + T_{20})/2 \geq \sqrt{T_{10}T_{20}}$ , ce qui implique que l'on a bien  $S_c \geq 0$ , avec nullité si et seulement si  $T_{10} = T_{20}$  (ce qui est un cas où il ne se passe effectivement rien).

Ceci montre donc que l'uniformisation de la température est un phénomène irréversible, et en particulier qu'il ne peut pas se faire spontanément dans l'autre sens : dans un système isolé, des gradients de température ne peuvent pas apparaître spontanément.