

## Correction – TD – Rappels de thermodynamique

### I Différentes compressions

#### I.1 Compression adiabatique réversible

On doit trouver :

$$\begin{array}{l}
 \text{État initial} \left\{ \begin{array}{l} T_0 = 293 \text{ K} \\ p_0 = 1.0 \text{ bar} \\ V_0 = 50 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \\ n_0 = 2.05 \text{ mmol} \end{array} \right. \xrightarrow{\text{isotherme, réversible, GP}} \text{État final} \left\{ \begin{array}{l} T_f = T_0 \alpha^{\gamma-1} = 971 \text{ K} = 698 \text{ °C} \\ p_f = p_0 \alpha^\gamma = 66.3 \text{ bar} \\ V_f = V_0/\alpha, \quad \alpha = 20 \\ n_f = n_0 \end{array} \right. \\
 \\
 \left\{ \begin{array}{ll} W = 28.9 \text{ J} & S_e = 0 \\ Q = 0 & S_c = 0 \\ \Delta U = 28.9 \text{ J} & \Delta S = 0 \end{array} \right.
 \end{array}$$

#### I.2 Compression isotherme réversible

On doit trouver :

$$\begin{array}{l}
 \text{État initial} \left\{ \begin{array}{l} T_0 = 293 \text{ K} \\ p_0 = 1.0 \text{ bar} \\ V_0 = 50 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \\ n_0 = 2.05 \text{ mmol} \end{array} \right. \xrightarrow{\text{isotherme, réversible, GP}} \text{État final} \left\{ \begin{array}{l} T_f = T_0 \\ p_f = 20 \text{ bar} \\ V_f = V_0/\alpha, \quad \alpha = 20 \\ n_f = n_0 \end{array} \right. \\
 \\
 \left\{ \begin{array}{ll} W = 15 \text{ J} & S_e = -0.051 \text{ J/K} \\ Q = -15 \text{ J} & S_c = 0 \\ \Delta U = 0 & \Delta S = -0.051 \text{ J/K} \end{array} \right.
 \end{array}$$

#### I.3 Compression isotherme monobare

On doit trouver :

$$\begin{array}{l}
 \text{État initial} \left\{ \begin{array}{l} T_0 = 293 \text{ K} \\ p_0 = 1.0 \text{ bar} \\ V_0 = 50 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \\ n_0 = 2.05 \text{ mmol} \end{array} \right. \xrightarrow{\text{isotherme, monobare, GP}} \text{État final} \left\{ \begin{array}{l} T_f = T_0 \\ p_f = 20 \text{ bar} \\ V_f = V_0/\alpha, \quad \alpha = 20 \\ n_f = n_0 \end{array} \right. \\
 \\
 \left\{ \begin{array}{ll} W = 95 \text{ J} & S_e = -0.324 \text{ J/K} \\ Q = -95 \text{ J} & S_c = 0.273 \text{ J/K} \\ \Delta U = 0 & \Delta S = -0.051 \text{ J/K} \end{array} \right.
 \end{array}$$

#### Remarque importante :

Dans les cas du I.2 et du I.3, on part du même état initial pour arriver au même état final (cf ci-dessus).

Or la variation des grandeur d'état ne dépend pas du chemin suivi entre deux états fixes. Or  $U$  et

$S$  sont des grandeurs d'état. Donc  $\Delta U$  et  $\Delta S$  sont les mêmes dans ces deux cas, et c'est bien ce que l'on constate!

En revanche,  $W$ ,  $Q$ ,  $S_e$  et  $S_c$  sont différents. Ce ne sont pas des grandeurs d'état, donc ces quantités dépendent du chemin suivi. Mais en revanche la somme  $W + Q = \Delta U$  donne bien la même chose dans les deux cas, et de même pour  $S_e + S_c = \Delta S$ .

## 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 :

$$\text{État initial} \begin{cases} T_0 = 293 \text{ K} \\ p_0 = 1.0 \text{ bar} \\ V_0 = 50 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \\ n_0 = 2.05 \text{ mmol} \end{cases} \xrightarrow{\text{adiabatique, monobare, GP}} \text{État final} \begin{cases} T_f \\ p_f \\ V_f = V_0/\alpha, \quad \alpha = 2 \\ n_f = n_0 \end{cases}$$

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

Qu'impliquent les hypothèses sur la transformation ?

- Elle est adiabatique, donc le transfert thermique reçu 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  $V_f$  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  $T_f$ . On aura alors ensuite  $p_f$  avec la loi des gaz parfaits.

Essayons de mener à bien ce programme.

★ On commence donc par  $W$  :

$$\Delta W = - \int_{V_0}^{V_f} p_{\text{ext}} dV = -p_{\text{ext}} \int_{V_0}^{V_f} dV = -p_{\text{ext}}(V_f - V_0) = -p_{\text{ext}} V_0 \left( \frac{1}{\alpha} - 1 \right).$$

De plus, on a  $p_{\text{ext}} = p_f$ , car dans l'état final l'équilibre mécanique est atteint (voir I.5 si on n'est pas convaincu). Donc on a  $W = -p_f V_0 \left( \frac{1}{\alpha} - 1 \right)$ . On ne peut pas encore le calculer car on ne connaît pas  $p_f$ , mais ceci fournit tout de même une première relation.

★ Ensuite, écrivons le premier principe appliqué au système fermé {gaz} entre l'instant initial et final :

$$\begin{aligned} \Delta U &= W + Q = W \\ \Leftrightarrow \frac{nR}{\gamma - 1}(T_f - T_0) &= -p_f V_0 \left( \frac{1}{\alpha} - 1 \right). \end{aligned} \quad (1)$$

On a donc une équation avec deux inconnues :  $T_f$  et  $p_f$  (on rappelle que par ailleurs on connaît  $n = p_0 V_0 / (RT_0) = 2.05 \text{ mmol}$ ). On va en éliminer une des deux à l'aide de la relation  $p_f V_f = nRT_f$  : on écrit que  $p_f = nRT_f / V_f = nRT_f \alpha / V_0$  et on remplace dans l'équation 1 :

$$\begin{aligned} \frac{nR}{\gamma - 1}(T_f - T_0) &= -\frac{nRT_f \alpha}{V_0} V_0 \left( \frac{1}{\alpha} - 1 \right) \\ \Leftrightarrow (T_f - T_0) &= T_f (\gamma - 1)(\alpha - 1) \\ \Leftrightarrow T_f &= \frac{T_0}{1 - (\gamma - 1)(\alpha - 1)}. \end{aligned} \quad (2)$$

Cette dernière relation donne  $T_f$ . Pour  $\alpha = 2$ , on trouve  $T_f = 488 \text{ K} = 215^\circ\text{C}$ . On calcule ensuite aisément le reste :  $p_f = nRT_f\alpha/V_0 = 3.33 \text{ bar}$ , puis  $W = 8.32 \text{ J}$ ,  $Q = 0$ .

On peut aussi calculer, avec la formule fournie pour un gaz parfait :  $\Delta S = \frac{nR}{\gamma-1} \ln \frac{T_f}{T_0} + nR \ln \frac{V_f}{V_0} = 0.10 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ . Comme la transformation est adiabatique, on a  $S_e = 0$ , et donc  $\Delta S$  correspond aussi à l'entropie créée, qui est strictement positive.

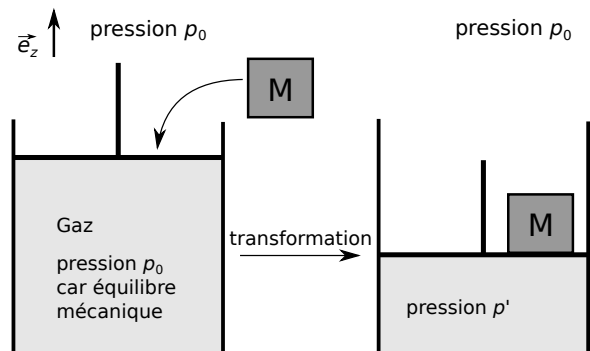
**Remarque :** La dernière des équations 2 impose d'avoir  $1 - (\alpha - 1)(\gamma - 1) > 0$  (sans quoi on trouve  $T_f < 0$ , impossible). On rappelle que  $\alpha = V_0/V_f$ . Pour  $\alpha > 1$  (c'est-à-dire une vraie compression où le volume final est inférieur au volume initial), cette condition 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  $V_f/V_0 = 1/\alpha$  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  $V_f$  d'être trop petit, et donc à  $\alpha$  de dépasser une certaine valeur.

## I.5 Détermination du volume final $V_f$

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 :  $F_1 = p_f \times \pi R^2$ , 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  $p_f \pi R^2 = p_0 \pi R^2 + Mg$ , soit une pression dans le cylindre dans l'état final  $p_f = p_0 + \frac{Mg}{\pi R^2}$ .

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  $V_f$ . La transformation étant isotherme, on a  $p_f V_f = nRT_0 = p_0 V_0$ , donc

$$V_f = \frac{p_0}{p'} V_0 = \frac{1}{1 + \frac{Mg}{p_0 \pi R^2}} V_0.$$

L'application numérique donne  $V_f = 0.99 V_0$ , 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 :

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

**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.