

Correction du TD

Données

Pour un système fermé, de température T , de pression P et de volume V subissant une transformation entre deux états d'équilibre (i) et (f), la variation d'entropie est :

◇ pour un gaz parfait,

$$\Delta S = C_V \ln \frac{P_f}{P_i} + C_P \ln \frac{V_f}{V_i} \quad \text{ou} \quad \Delta S = C_V \ln \frac{T_f}{T_i} + nR \ln \frac{V_f}{V_i} \quad \text{ou} \quad \Delta S = C_P \ln \frac{T_f}{T_i} - nR \ln \frac{P_f}{P_i}$$

◇ pour une phase condensée,

$$\Delta S = C \ln \frac{T_f}{T_i}$$

I Méthode des mélanges dans un calorimètre

Un calorimètre de capacité thermique $C = 150 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ contient initialement une masse $m_1 = 200 \text{ g}$ d'eau à $\theta_1 = 20^\circ \text{C}$, en équilibre thermique avec le calorimètre. On plonge dans l'eau un bloc de fer de masse $m_2 = 100 \text{ g}$ initialement à la température $\theta_2 = 80,0^\circ \text{C}$.

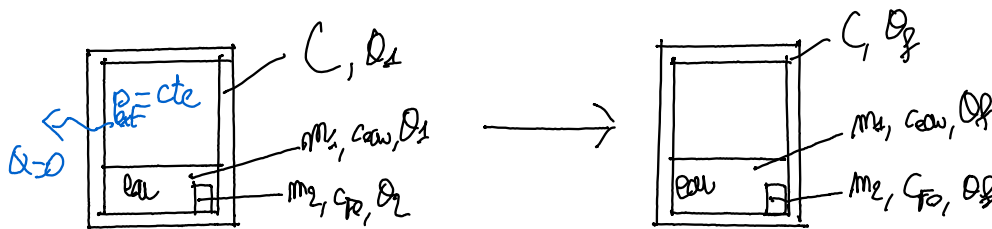
Données

$$c_{\text{Fe}} = 452 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ et } c_{\text{eau}} = 4185 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}.$$

- 1) Calculer la température d'équilibre T_f .

Réponse

Système = {eau + calorimètre + fer} :



Transformation isobare \Rightarrow

$$\Delta H = Q$$

Calorifugé $Q = 0 \Rightarrow$

$$\Delta H = 0$$

$$H \text{ additive} \Rightarrow m_1 c_{\text{eau}} (T_f - T_1) + C (T_f - T_1) + m_2 c_{\text{Fe}} (T_f - T_2) = 0$$

$$\Leftrightarrow T_f (m_1 c_{\text{eau}} + C + m_2 c_{\text{Fe}}) = T_1 (m_1 c_{\text{eau}} + C) + T_2 m_2 c_{\text{Fe}}$$

$$\Leftrightarrow T_f = \frac{(m_1 c_{\text{eau}} + C) T_1 + m_2 c_{\text{Fe}} T_2}{m_1 c_{\text{eau}} + C + m_2 c_{\text{Fe}}}$$

$$\text{A.N. : } T_f = 296 \text{ K}$$

- 2) Calculer la variation d'entropie de l'eau, du fer et du calorimètre.

Réponse

Pour les phases condensées, $\Delta S = C \ln \frac{T_f}{T_i}$:

$$\Delta S_{\text{eau}} = m_{\text{eau}} c_{\text{eau}} \ln \frac{T_f}{T_1} = 7,47 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \quad \text{et} \quad \Delta S_{\text{calo}} = C \ln \frac{T_f}{T_1} = 1,34 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \quad \text{et} \quad \Delta S_{\text{fer}} = m_2 c_{\text{Fe}} \ln \frac{T_f}{T_2} = -8,02 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$



Variation d'entropie

Attention, on n'a $\Delta S \geq 0$ **uniquement pour système isolé et à l'équilibre** ! On peut évidemment échanger de l'entropie entre les systèmes, donc l'un réduit d'entropie et l'autre augmente.



- 3) En déduire l'entropie créée au cours de la transformation. Celle-ci est-elle réversible, et pourquoi ?

Réponse

Pour l'ensemble, $Q = 0$ donc $S_{\text{ech,tot}} = 0$. Ainsi,

$$S_{\text{cr,tot}} = \Delta S_{\text{tot}} \Leftrightarrow S_{\text{cr,tot}} = 7,90 \times 10^{-1} \text{ J.K}^{-1} > 0$$

On a donc une **transformation irréversible** à cause des **inhomogénéité de température**.



II Équilibre d'une enceinte à deux compartiments

Une enceinte indéformable aux parois calorifugées est séparée en deux compartiments par une cloison étanche, diatherme et mobile sans frottement. Les deux compartiments contiennent un même gaz parfait. Dans l'état initial, la cloison est maintenue au milieu de l'enceinte. Le gaz du compartiment 1 est dans l'état (T_0, P_0, V_0) et le gaz du compartiment 2 dans l'état $(T_0, 2P_0, V_0)$. On laisse alors la cloison bouger librement jusqu'à ce que le système atteigne un état d'équilibre.

- 1) Exprimer les quantités de matière n_1, n_2 dans chaque compartiment en fonction de $n_0 = P_0 V_0 / RT_0$.

Réponse

Pas d'échange de matière :

$$n_1 = n_0 \quad \text{et} \quad 2P_0 V_0 = n_2 RT_0 \Leftrightarrow n_2 = 2n_0$$



- 2) Exprimer la température, le volume et la pression du gaz de chaque compartiment dans l'état final, en fonction de n_0, T_0 et V_0 .

Réponse

On étudie l'ensemble des gaz : la transformation est donc **isochore** et **adiabatique**. On exploite l'équilibre thermodynamique :

◇ **Équilibre thermique** : parois diathermanes \Rightarrow échange de chaleur, pas de matière donc

$$T_1 = T_2 \quad (1)$$

◇ **Équilibre mécanique** : les forces sur la paroi mobile se compensent, soit $P_1 S = P_2 S$, soit

$$P_1 = P_2 \quad (2)$$

◇ **Premier principe** : $\Delta U = W + Q \Leftrightarrow C_V(T_1 - T_0) + C_V(T_2 - T_0) = 0$
 $\Leftrightarrow T_1 + T_2 = 2T_0$

Or $T_1 \stackrel{(1)}{=} T_2 \Leftrightarrow T_1 = T_2 = T_0$

◇ **Conservation du volume** : $V_1 + V_2 = 2V_0 \quad (3)$

◇ **Équation d'état gaz parfait** : $\begin{cases} P_1 V_1 = n_0 RT_0 \\ P_2 V_2 = 2n_0 RT_0 \end{cases} \Leftrightarrow P_2 V_2 = 2P_1 V_1$

Or $P_1 \stackrel{(2)}{=} P_2 \Leftrightarrow V_2 = 2V_1 \quad (4)$

$$(4) \text{ et } (3) \Leftrightarrow 3V_1 = 2V_0 \Leftrightarrow \begin{cases} V_1 = \frac{2}{3}V_0 \\ V_2 = \frac{4}{3}V_0 \end{cases}$$

Enfin,

$$P_1 \frac{2}{3}V_0 = n_0 RT_0 \Leftrightarrow P_1 = \frac{3n_0 RT_0}{2V_0} = P_2$$

3) Exprimer l'entropie créée en fonction de n_0 . Conclure.

Réponse

Avec $\Delta S^{\text{G.P.}} = C_V \ln \frac{T_f}{T_i} + nR \ln \frac{V_f}{V_i}$, on a :

$$\Delta S_1 = C_V \ln \frac{T_0}{T_0} + n_0 R \ln \frac{V_1}{V_0} = n_0 R \ln \frac{2}{3}$$

$$\Delta S_2 = 2n_0 R \ln \frac{4}{3}$$

S additive, donc

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$$

$$\Leftrightarrow \Delta S = n_0 R \left(\ln \frac{2}{3} + 2 \ln \frac{4}{3} \right)$$

$$\Leftrightarrow \Delta S = n_0 R \left(\ln \frac{2}{3} + \ln \frac{16}{9} \right)$$

$$\Leftrightarrow \Delta S = n_0 R \ln \frac{32}{27}$$

Or $Q = 0 \Rightarrow S_{\text{ech}} = 0 \Rightarrow$

$$S_{\text{cr}} = n_0 R \ln \frac{32}{27} > 0$$

On a donc une transformation **irréversible** par inhomogénéité de pression/matière/concentration.



III Effet JOULE

Considérons une masse $m = 100 \text{ g}$ d'eau, dans laquelle plonge un conducteur de résistance $R = 20 \Omega$. L'ensemble forme un système Σ , de température initiale $T_0 = 20^\circ \text{C}$. On impose au travers de la résistance un courant $I = 1 \text{ A}$ pendant une durée $\tau = 10 \text{ s}$. L'énergie électrique dissipée dans la résistance peut être traitée du point de vue de la thermodynamique comme un transfert thermique Q_{elec} reçu par Σ .

Données

◇ Capacité thermique de la résistance : $C_R = 8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

◇ Capacité thermique massique de l'eau : $c_{\text{eau}} = 4,18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

1) La température de l'ensemble est maintenue constante. Quelle est la variation d'entropie du système ? Quelle est l'entropie créée ?

Réponse

On modélise l'eau et la résistance par deux phases condensées idéales. Leur entropie ne dépend donc que de la température, et comme la transformation est isotherme à $T_0 = 293 \text{ K}$, on a

$$\Delta S = \Delta S_{\text{eau}} + \Delta S_R = 0$$

Pour calculer l'entropie créée, il faut d'abord calculer l'entropie échangée par Σ , donc le transfert thermique reçu. Comme la transformation est isotherme, c'est qu'il y a échange de transfert thermique en plus du transfert thermique d'origine électrique. Pour le déterminer, appliquons le premier principe à Σ de transformation isobare :

$$\Delta H = Q_{\text{elec}} + Q_{\text{autre}}$$

Compte-tenu de la modélisation de Σ par deux phases condensées idéales, son enthalpie ne dépend que de la température (seconde loi de JOULE), et comme la transformation est isotherme on a $\Delta U = 0$. Ainsi,

$$Q_{\text{autre}} = -Q_{\text{elec}} = -RI^2\tau$$

Comme $\Delta S = 0$, on en déduit

$$S_{\text{cr}} = -S_{\text{ech}} = -\frac{Q_{\text{autre}}}{T} \Leftrightarrow S_{\text{cr}} = \frac{RI^2\tau}{T} \Rightarrow S_{\text{cr}} = 0,68 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$



Travail ou chaleur ?

Le statut donné à $Q_{\text{élec}}$ est ambigu : faut-il considérer qu'il est associé à un échange d'entropie ? sous quelle forme ? L'usage est plutôt de considérer l'entropie échangée par le système comme celle échangée avec l'extérieur, soit uniquement le transfert thermique Q_{autre} .

Une autre façon équivalente de le dire est de parler de « travail électrique » plutôt que de transfert thermique électrique. Cela est sans doute moins intuitif mais plus cohérent : la résistance fait partie intégrante du système, et reçoit de l'énergie de la part du générateur... donc il est clair qu'il ne fournit pas de transfert thermique !

Finalement, le plus explicite serait peut-être d'écrire le premier principe sous la forme $\Delta U = W_{\text{méca}} + Q + \mathcal{E}_{\text{élec}}$, avec $\mathcal{E}_{\text{élec}}$ l'énergie électrique reçue par le système, qui prend une forme différente d'un travail mécanique $W_{\text{méca}}$ ou d'un transfert thermique Q ... cependant, on ne le voit presque jamais écrit comme tel.

- 2) Commenter le signe de l'entropie créée. Que peut-on en déduire à propos du signe d'une résistance ?

Réponse

L'entropie créée est positive, respectant le second principe (ouf!) et indiquant que la transformation est irréversible. Le signe de la résistance contraint le signe de la variation d'entropie : toutes les autres grandeurs intervenant sont positives. Il vient donc qu'une **résistance électrique est forcément positive**.

- 3) Le même courant passe dans le même conducteur pendant la même durée, mais cette fois Σ est isolé thermiquement. Calculer sa variation d'entropie et l'entropie créée.

Réponse

La transformation est désormais adiabatique :

$$\begin{aligned} & \boxed{1^{\text{er}} \text{ ppe.}} \\ & \Delta H = Q_{\text{élec}} + 0 \\ \Leftrightarrow (mc_{\text{eau}} + C_R)\Delta T &= RI^2\tau \\ \Leftrightarrow T_f = T_i + &\frac{RI^2\tau}{mc_{\text{eau}} + C_R} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \boxed{2^{\text{d}} \text{ ppe.}} \\ & \Delta S = S_{\text{cr}} = (mc_{\text{eau}} + C_R) \ln \frac{T_f}{T_i} \\ \Leftrightarrow \Delta S = S_{\text{cr}} &= (mc_{\text{eau}} + C_R) \ln \left(1 + \frac{RI^2\tau}{(mc_{\text{eau}} + C_R)T_i} \right) \\ \text{A.N. : } S_{\text{cr}} &= 6,8 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1} \end{aligned}$$

Il y a donc un facteur 10 d'écart avec la transformation précédente.



IV Possibilité d'un cycle

On raisonne sur une quantité de matière $n = 1 \text{ mol}$ de gaz parfait qui subit la succession de transformations (idéalisées) suivantes :

- ◇ **AB** : détente isotherme de $P_A = 2 \text{ bar}$ et $T_A = 300 \text{ K}$, jusqu'à $P_B = 1 \text{ bar}$ en restant en contact avec un thermostat de température $T_0 = T_A$;
- ◇ **BC** : évolution isobare jusqu'à $V_C = 20,5 \text{ L}$, toujours en restant en contact avec le thermostat à T_0 ;
- ◇ **CA** : compression adiabatique réversible jusqu'à revenir à l'état A.

On suppose le gaz diatomique.

- 1) Quel est le coefficient adiabatique ? Calculer les coordonnées des points puis représenter ce cycle en diagramme de WATT (P, V).

Réponse

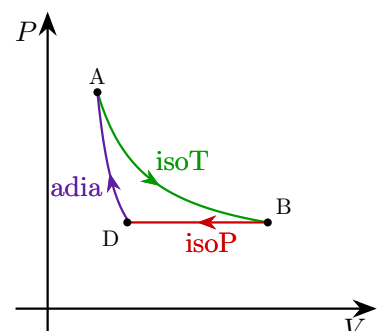
On a un gaz diatomique, donc $\boxed{\gamma = \frac{7}{5}}$.

◇ **A** : $V_A = \frac{nRT_A}{P_A} = 12 \text{ L}$

◇ **B** : $\text{isoT} \Rightarrow T_B = T_A \Rightarrow V_B = \frac{nRT_A}{P_B} = 25 \text{ L}$

◇ **C** : déjà connues.

◇ **Tracé** : AB isotherme en hyperbole ($P \propto 1/V$), AC adiabatique donc plus penchée ($P \propto 1/V^\gamma$ avec $\gamma > 1$).



-
- 2) À partir du diagramme, déterminer le signe du travail total des forces de pression au cours du cycle. En déduire s'il s'agit d'un cycle moteur ou d'un cycle récepteur.

Réponse

En valeur absolue, le travail des forces de pression au cours d'une transformation correspond à l'aire sous la courbe représentant cette transformation dans le diagramme de Watt. Il est positif si le volume diminue au cours de la transformation et négatif s'il augmente. Ici, les deux transformations BC et CA comptent positivement et la transformation AB compte négativement. On voit sur le diagramme que l'aire sous AB est supérieure à la somme des aires sous BC et CA : **cycle en sens horaire** donc le **travail des forces de pression est globalement négatif sur l'ensemble du cycle**. Cela indique que le système fournit effectivement du travail à l'extérieur : il s'agit d'un **moteur**.

-
- 3) Déterminer l'entropie créée entre A et B. Commenter.

Réponse

La transformation AB est isotherme, donc on utilise une expression de ΔS_{AB} qui implique T pour l'éliminer. Par exemple,

$$\Delta S_{AB} = nR \ln \frac{P_A}{P_B}$$

De plus, pour avoir Q_{AB} et donc $S_{\text{ech},AB}$, on a

Premier principe

$$\Delta U_{AB} = W_{AB} + Q_{AB}$$

Isotherme donc

$$C_V \Delta T = 0 = W_{AB} + Q_{AB}$$

Calcul de W

$$W_{AB} = - \int_A^B P_{\text{ext}} dV$$

Si quasi-statique

$$\Leftrightarrow W_{AB} = - \int_A^B P dV$$

$$P = nRT/V$$

$$\Leftrightarrow W_{AB} = - \int_A^B nRT \frac{dV}{V}$$

$$T = \text{cte}$$

$$\Leftrightarrow W_{AB} = -nRT_A \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$$V_B/V_A = P_A/P_B$$

$$\Leftrightarrow -W_{AB} = Q_{AB} = -nRT_A \ln \frac{P_B}{P_A}$$

$S_{\text{ech},AB}$ thermostat

$$\Rightarrow S_{\text{ech},AB} = \frac{Q_{AB}}{T_0} = nR \ln \frac{P_B}{P_A}$$

$$\Leftrightarrow \Delta S_{AB} = S_{\text{ech},AB} + 0$$

$$\Leftrightarrow \boxed{S_{\text{cr},AB} = 0}$$

La transformation AB est donc réversible.

-
- 4) Calculer la température en C, le travail W_{BC} et le transfert thermique Q_{BC} reçus par le gaz au cours de la transformation BC. En déduire l'entropie échangée avec le thermostat ainsi que l'entropie créée. Conclure : le cycle proposé est-il réalisable ? Le cycle inverse l'est-il ?

Réponse

D'après l'équation d'état du gaz parfait,

$$\boxed{T_C = \frac{P_B V_C}{nR}} \Rightarrow T_C = 2,5 \times 10^2 \text{ K}$$

Transformation isobare, donc

$$\boxed{W_{BC} = -P_B(V_C - V_B)} \Rightarrow W_{BC} = 4,4 \times 10^2 \text{ J}$$

On a Q_{BC} avec le premier principe enthalpique :

$$Q_{BC} = \Delta H_{BC} = C_P(T_C - T_B)$$

$$\Leftrightarrow \boxed{Q_{BC} = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1} (T_C - T_B)}$$

$$\Rightarrow \text{A.N. : } Q_{BC} = -1,6 \text{ kJ}$$

Donc pour l'entropie échangée :

$$S_{\text{ech,BC}} = \frac{Q_{\text{BC}}}{T_0} \Rightarrow S_{\text{ech,BC}} = -5,2 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$$

Pour calculer l'entropie créée, il faut d'abord calculer la variation d'entropie du gaz entre B et C, ce qui se fait avec les expressions données. Comme la transformation est isobare, le plus astucieux est d'utiliser une expression dépendant de P puisque les termes associés se composent alors. On en déduit

$$\Delta S_{\text{BC}} = \frac{\gamma n R}{\gamma - 1} \ln \frac{T_C}{T_B} \Rightarrow \Delta S_{\text{BC}} = -5,7 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$$

D'où l'entropie créée

$$S_{\text{cr,BC}} = \Delta S_{\text{BC}} - S_{\text{ech,BC}} \Rightarrow S_{\text{cr,BC}} = -0,5 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1} < 0$$

L'entropie créée au cours de l'étape BC serait donc négative, ce qui est **absolument impossible** : le cycle proposé est donc **irréalisable**. En revanche, le **cycle inverse est possible**, car deux transformations sont réversibles et la troisième aurait une création d'entropie, ce qui est permis et décrit par le second principe.



V Corps en contact avec n thermostats quasi-statiques

Un métal de capacité thermique C_P passe de la température initiale T_0 à la température finale $T_f = T_N$ par contacts successifs avec une suite N thermostats de températures T_i étagées entre T_0 et T_f . On prendra le rapport $T_i/T_{i+1} = \alpha$ constant.

- 1) Exprimer pour chaque étape la variation d'entropie du corps ΔS_i en fonction de m, c et α .

Réponse

$$\Delta S_i = C_P \ln \frac{T_{i+1}}{T_i} = -mc \ln \alpha$$

- 2) Calculer le transfert thermique reçu par le métal sur une étape en fonction de T_{i+1} et T_i , puis l'entropie échangée S_{ech} en fonction de m, c et α .

Réponse

$$\Delta U_i = mc(T_{i+1} - T_i) = Q_i \quad \text{et} \quad S_{\text{ech},i} = \frac{Q_i}{T_{i+1}} = mc(1 - \alpha)$$

- 3) Calculer la variation d'entropie du corps ΔS , l'entropie échangée S_{ech} ainsi que l'entropie créée S_c sur l'ensemble en fonction de C_P, α et N .

Réponse

$$\Delta S = \sum_i \Delta S_i = -NC_P \ln \alpha$$

$$S_{\text{ech}} = \sum_i S_{\text{ech},i} = NC_P(1 - \alpha)$$

$$S_{\text{cr}} = \Delta S - S_{\text{ech}} = NC_P(\alpha - 1 - \ln \alpha)$$

- 4) Étudier S_{cr} pour $N \rightarrow \infty$. On exprimera α en fonction de T_f, T_i et N , et on utilisera le développement limité $\exp(x) = 1 + x + x^2/2$ pour x petit devant 1. Conclure.

Réponse

On voit vite qu'on peut exprimer α^N grâce à une technique de télescopie :

$$\alpha = \frac{T_{N-1}}{T_N} = \frac{T_{N-2}}{T_{N-1}} = \dots = \frac{T_0}{T_1} \Rightarrow \alpha^N = \frac{T_{N-1}}{T_N} \frac{T_{N-2}}{T_{N-1}} \dots \frac{T_0}{T_1}$$

$$\Leftrightarrow \alpha^N = \frac{T_0}{T_f} \Leftrightarrow \alpha = \left(\frac{T_0}{T_f} \right)^{1/N}$$

Ainsi,

$$\begin{aligned}
 S_{\text{cr}} &= C_P N \left(\left(\frac{T_0}{T_f} \right)^{1/N} - 1 - \ln \left(\frac{T_0}{T_f} \right)^{1/N} \right) \\
 \Leftrightarrow S_{\text{cr}} &= C_P \left(N \left(\frac{T_0}{T_f} \right)^{1/N} - N - \ln \left(\frac{T_0}{T_f} \right) \right) \\
 \Leftrightarrow S_{\text{cr}} &= C_P \left(N \exp \left(\frac{1}{N} \ln \left(\frac{T_0}{T_f} \right) \right) - N - \ln \left(\frac{T_0}{T_f} \right) \right)
 \end{aligned}$$

Or, comme $\ln \left(\frac{T_0}{T_f} \right) = \text{cte}$, on a $\frac{1}{N} \ln \left(\frac{T_0}{T_f} \right) \xrightarrow{N \rightarrow \infty} 0$. On peut effectuer le développement limité $\exp(x) \underset{x \rightarrow 0}{\sim} 1 + x + \frac{x^2}{2}$, soit

$$\begin{aligned}
 S_{\text{cr}} &\underset{N \rightarrow 0}{\sim} C_P \left(N \left(1 + \frac{1}{N} \ln \left(\frac{T_0}{T_f} \right) + \frac{1}{2N^2} \left[\ln \left(\frac{T_0}{T_f} \right) \right]^2 \right) - N - \ln \left(\frac{T_0}{T_f} \right) \right) \\
 \Leftrightarrow S_{\text{cr}} &\underset{N \rightarrow 0}{\sim} C_P \left(N + \cancel{\ln \left(\frac{T_0}{T_f} \right)} + \frac{1}{2N} \left[\ln \left(\frac{T_0}{T_f} \right) \right]^2 - N - \cancel{\ln \left(\frac{T_0}{T_f} \right)} \right) \\
 \Leftrightarrow S_{\text{cr}} &\underset{N \rightarrow 0}{\sim} \frac{C_P}{2N} \left[\ln \left(\frac{T_0}{T_f} \right) \right]^2 \\
 \Leftrightarrow S_{\text{cr}} &\xrightarrow{N \rightarrow \infty} 0
 \end{aligned}$$

Ainsi, en effectuant des transformations **infinitésimales**, on trouve bien une entropie créée nulle, donc une transformation **réversible**!



VI Masse posée sur un piston

Considérons une enceinte hermétique, diatherme, fermée par un piston de masse négligeable pouvant coulisser sans frottements. Cette enceinte contient un gaz supposé parfait. Elle est placée dans l'air, à température T_0 et pression P_0 .

- 1) On place une masse m sur le piston. Déterminer les caractéristiques du gaz une fois les équilibres thermique et mécanique atteints.

_____ **Réponse** _____
 solu

- 2) Déterminer le transfert thermique échangé Q et l'entropie créée.

_____ **Réponse** _____
 solu

- 3) On réalise la même expérience, mais en N étapes successives, par exemple en ajoutant du sable « grain à grain ». Déterminer l'entropie créée dans la limite $N \rightarrow \infty$.

_____ **Réponse** _____
 solu