

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,

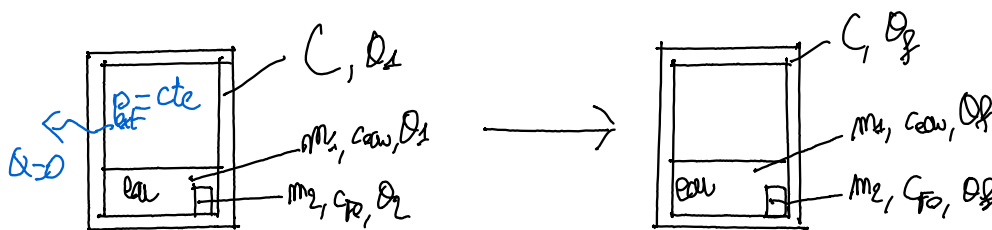
$$\Delta S = C_V \ln \frac{P_f}{P_i} + C_P \ln \frac{V_f}{V_i} \quad \text{ou} \quad \Delta S = C_V \ln \frac{T_f}{T_i} + nR \ln \frac{V_f}{V_i} \quad \text{ou} \quad \Delta S = C_P \ln \frac{T_f}{T_i} - nR \ln \frac{P_f}{P_i}$$

◇ pour une phase condensée,

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

I Méthode des mélanges dans un calorimètre

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

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

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

☆☆ II Équilibre d'une enceinte à deux compartiments

1) Pas d'échange de matière :

$$\boxed{n_1 = n_0} \quad \text{et} \quad 2P_0V_0 = n_2RT_0 \Leftrightarrow \boxed{n_2 = 2n_0}$$

2) 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

$$\boxed{T_1 = T_2} \quad (1)$$

◇ **Équilibre mécanique** : les forces sur la paroi mobile se compensent, soit $P_1S = P_2S$, soit

$$\boxed{P_1 = P_2} \quad (2)$$

◇ **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 $T_1 \stackrel{(1)}{=} T_2 \Leftrightarrow \boxed{T_1 = T_2 = T_0}$

◇ **Conservation du volume** :

$$\boxed{V_1 + V_2 = 2V_0} \quad (3)$$

◇ **Équation d'état gaz parfait** : $\begin{cases} P_1V_1 = n_0RT_0 \\ P_2V_2 = 2n_0RT_0 \end{cases} \Leftrightarrow P_2V_2 = 2P_1V_1$

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

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

Enfin, $P_1 \frac{2}{3}V_0 = n_0RT_0 \Leftrightarrow \boxed{P_1 = \frac{3n_0RT_0}{2V_0} = P_2}$

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

$$\Delta S_1 = C_V \underbrace{\ln \frac{T_0}{T_0}}_{=0} + n_0R \ln \frac{V_1}{V_0} = n_0R \ln \frac{2}{3}$$

$$\Delta S_2 = 2n_0R \ln \frac{4}{3}$$

S additive, donc

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

$$\Leftrightarrow \Delta S = n_0R \left(\ln \frac{2}{3} + 2 \ln \frac{4}{3} \right)$$

$$\Leftrightarrow \Delta S = n_0R \left(\ln \frac{2}{3} + \ln \frac{16}{9} \right)$$

$$\Leftrightarrow \Delta S = n_0R \ln \frac{32}{27}$$

Or $Q = 0 \Rightarrow S_{\text{ech}} = 0 \Rightarrow \boxed{S_{\text{cr}} = n_0R \ln \frac{32}{27}} > 0$

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

☆☆ III Effet JOULE

1) 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

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

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 :

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

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,

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

Comme $\Delta S = 0$, on en déduit

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



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) 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) La transformation est désormais adiabatique :

1^{er} ppe.

$$\Delta H = Q_{\text{élec}} + 0$$

$$\Leftrightarrow (mc_{\text{eau}} + C_R)\Delta T = RI^2\tau$$

$$\Leftrightarrow T_f = T_i + \frac{RI^2\tau}{mc_{\text{eau}} + C_R}$$

2^d ppe.

$$\Delta S = S_{\text{cr}} = (mc_{\text{eau}} + C_R) \ln \frac{T_f}{T_i}$$

$$\Leftrightarrow \Delta S = S_{\text{cr}} = (mc_{\text{eau}} + C_R) \ln \left(1 + \frac{RI^2\tau}{(mc_{\text{eau}} + C_R)T_i} \right)$$

$$\text{A.N. : } \underline{S_{\text{cr}} = 6,8 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}}$$

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



IV Possibilité d'un cycle

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

◇ **A** :

$$V_A = \frac{nRT_A}{P_A} = 12 \text{ L}$$

◇ **B** : $T_B = T_A$ car isotherme, donc

$$V_B = \frac{nRT_A}{P_B} = 25 \text{ L}$$

◇ **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) 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) 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) D'après l'équation d'état du gaz parfait,

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

Transformation isobare, donc

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

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

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

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

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

Donc pour l'entropie échangée :

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

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

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

D'où l'entropie créée

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

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**

- 1) solu
- 2) solu
- 3) solu
- 4) solu

**VI****Masse posée sur un piston**

- 1) solu
- 2) solu
- 3) solu