

## 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  $\theta_2 = 80,0^\circ \text{C}$ .

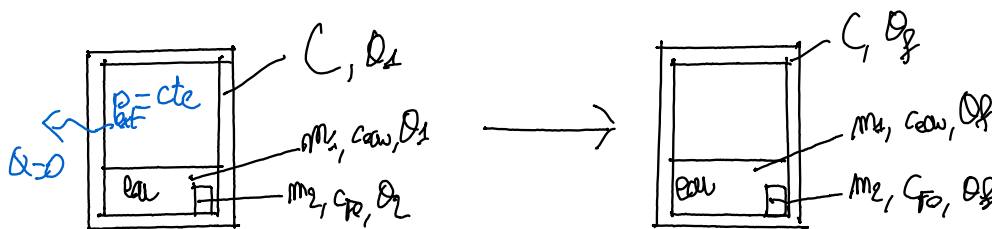
## Données

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

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

$$\Delta S_{\text{eau}} = m_{\text{eau}} c_{\text{eau}} \ln \frac{T_f}{T_1} = 7,47 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{calo}} = C \ln \frac{T_f}{T_1} = \underline{1,34 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}}$$

$$\Delta S_{\text{fer}} = m_2 c_{\text{Fe}} \ln \frac{T_f}{T_2} = \underline{-8,02 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}}$$

### 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,

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

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



## II Équilibre d'une enceinte à deux compartiments

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 :

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



- 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

$$\boxed{T_1 = T_2} \tag{1}$$

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

$$\boxed{P_1 = P_2} \tag{2}$$

◇ **Premier principe** :

$$\Delta U = W + Q \Leftrightarrow C_V(T_1 - T_0) + C_V(T_2 - T_0) = 0$$

$$\Leftrightarrow T_1 + T_2 = 2T_0$$

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

$$\Leftrightarrow \boxed{T_1 = T_2 = T_0}$$

◇ **Conservation du volume** :

$$\boxed{V_1 + V_2 = 2V_0} \tag{3}$$

◇ **Équation d'état gaz parfait** :

$$\begin{cases} P_1 V_1 = n_0 RT_0 \\ P_2 V_2 = 2n_0 RT_0 \end{cases} \Leftrightarrow P_2 V_2 = 2P_1 V_1$$

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

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

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



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 :

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

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

$S$  additive, donc

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

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

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

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

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

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



### III Effet JOULE

Considérons une masse  $m = 100 \text{ g}$  d'eau, dans laquelle plonge un conducteur de résistance  $R = 20 \Omega$ . L'ensemble forme un système  $\Sigma$ , 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  $Q_{\text{elec}}$  reçu par  $\Sigma$ .



#### 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**

solu



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

**Réponse**

solu



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

**Réponse**

solu





## IV Possibilité d'un cycle

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

- ◇ **AB** : détente isotherme de  $P_A = 2$  bar et  $T_A = 300$  K, jusqu'à  $P_B = 1$  bar en restant en contact avec un thermostat de température  $T_0 = T_A$  ;
- ◇ **BC** : évolution isobare jusqu'à  $V_C = 20,5$  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  $\gamma = \frac{7}{5}$ .

◇ **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) 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  $\Delta S_{AB}$  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

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

$$P = nRT/V$$

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

$$T = \text{cte}$$

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

$$V_B/V_A = P_A/P_B$$

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

$$\begin{aligned}
S_{\text{ech,AB}} \text{ thermostat} &\Rightarrow S_{\text{ech,AB}} = \frac{Q_{\text{AB}}}{T_0} = nR \ln \frac{P_B}{P_A} \\
&\Leftrightarrow \Delta S_{\text{AB}} = S_{\text{ech,AB}} + 0 \\
&\Leftrightarrow \boxed{S_{\text{cr,AB}} = 0}
\end{aligned}$$

La transformation AB est donc réversible.



- 4) Calculer la température en C, le travail  $W_{\text{BC}}$  et le transfert thermique  $Q_{\text{BC}}$  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

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

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

$$\begin{aligned}
Q_{\text{BC}} &= \Delta H_{\text{BC}} = C_P(T_C - T_B) \\
&\Leftrightarrow \boxed{Q_{\text{BC}} = \frac{\gamma n R}{\gamma - 1} (T_C - T_B)} \\
&\Rightarrow \text{A.N. : } Q_{\text{BC}} = -1,6 \text{ kJ}
\end{aligned}$$

Donc pour l'entropie échangée :

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

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

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

D'où l'entropie créée

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

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  $T_{i+1}/T_i = \alpha$  constant.

- 1) Exprimer pour chaque étape la variation d'entropie du corps  $\Delta S$  en fonction de  $m, c$  et  $\alpha$ .

Réponse

solu



- 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  $S_{\text{ech}}$  en fonction de  $m, c$  et  $\alpha$ .

Réponse

solu



- 3) Calculer la variation d'entropie du corps  $\Delta S$ , l'entropie échangée  $S_{\text{ech}}$  ainsi que l'entropie créée  $S_c$  sur l'ensemble en fonction de  $C_p$ ,  $\alpha$  et  $N$ .

\_\_\_\_\_ Réponse \_\_\_\_\_  
 solu

\_\_\_\_\_ ◇ \_\_\_\_\_

- 4) Étudier  $S_{\text{cr}}$  pour  $N \rightarrow \infty$ . On exprimera  $\alpha$  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 \_\_\_\_\_  
 solu

\_\_\_\_\_ ◇ \_\_\_\_\_



## 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

\_\_\_\_\_ ◇ \_\_\_\_\_