

TD n°21 - Corrigé partiel : Deuxième principe de la thermodynamique

III Entropie du dioxyde de carbone

- Identité thermodynamique : $dU = T dS - P dV \Rightarrow dS = \frac{dU}{T} + \frac{P dV}{T} = C_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$.
 $\Rightarrow dS = n(a + bT) \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} = n \left[\left(\frac{a}{T} + b \right) dT + R \frac{dV}{V} \right] \Rightarrow S = S_0 + n(a \ln T + bT + R \ln V)$.
- $\Delta S = n \left[a \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + b(T_2 - T_1) \right] \Rightarrow \Delta S = 46,4 \text{ J.K}^{-1}$.

IV Recherche de la réversibilité pour une transformation

- Identité thermodynamique : $dU_e = t_e dS_e - P_e dV_e$.
 Etat condensé idéal : $V_e = \text{cste} \Rightarrow dV_e = 0$ et $dU_e = m_e c_e dt_e$.
 $\Rightarrow m_e c_e dt_e = t_e dS_e \Rightarrow dS_e = m_e c_e \frac{dt_e}{t_e} \Rightarrow \Delta S_e = m_e c_e \ln \left(\frac{t_f}{t_0} \right) = 779 \text{ J.K}^{-1}$.
 Pour le thermostat, on a $dU_t = t_f dS_t - P_t dV_t$.
 Un thermostat ne subit pas de variation de volume : $dV_t = 0$.
 Le système eau+thermostat est isolé.
 Premier principe : $dU_e + dU_t = 0 \Rightarrow dU_t = -dU_e = -m_e c_e dt_e$.
 $\Rightarrow dS_t = -\frac{m_e c_e}{t_f} dt_e \Rightarrow \Delta S_t = -\frac{m_e c_e}{t_f} (t_f - t_0) \Rightarrow \Delta S_t = m_e c_e \left(\frac{t_0}{t_f} - 1 \right) = -710 \text{ J.K}^{-1}$.
 - $S_e = \int \frac{\delta Q_e}{t_f}$.
 Premier principe : $\delta Q_e = dU_e - \delta W_e = dU_e + P_{\text{ext}} dV_e = dU_e = m_e c_e dt_e$;
 $\Rightarrow S_e = \int_{t_0}^{t_f} m_e c_e \frac{dt_e}{t_f} = \frac{m_e c_e}{t_f} (t_f - t_0) \Rightarrow S_e = m_e c_e \left(1 - \frac{t_0}{t_f} \right) = 710 \text{ J.K}^{-1}$.
 - L'ensemble {eau + thermostat} est isolé. Sa variation totale d'entropie est $\Delta S = S_c$,
 et $\Delta S = \Delta S_e + \Delta S_t \Rightarrow S_c = \Delta S_e + \Delta S_t = 69 \text{ J.K}^{-1} > 0$.
 Le fait qu'il y ait création d'entropie lors de la transformation n'est pas surprenant car la transformation est irréversible à cause d'une inhomogénéité de température entre l'eau et le thermostat.
- L'entropie est une fonction d'état. La variation d'entropie de l'eau entre les températures t_0 et t_f ne dépend pas de la manière dont on réalise la transformation : $\Delta S'_e = \Delta S_e$.
 La variation d'entropie du premier thermostat s'écrit :
 $\Delta S_{t_1} = m_e c_e \left(\frac{t_0}{t_1} - 1 \right) \Rightarrow \Delta S_{t_1} = -388 \text{ J.K}^{-1}$.
 L'entropie échangée par l'eau s'écrit : $S'_e = m_e c_e \left(\int_{t_0}^{t_1} \frac{dt_e}{t_1} + \int_{t_1}^{t_f} \frac{dt_e}{t_f} \right) = m_e c_e \left(\frac{t_1 - t_0}{t_1} + \frac{t_f - t_1}{t_f} \right)$.
 $S'_e = m_e c_e \left(2 - \frac{t_0}{t_1} - \frac{t_1}{t_f} \right) \Rightarrow S'_e = 744 \text{ J.K}^{-1}$.
 Enfin, on $\Delta S' = S'_c$ et $\Delta S' = \Delta S_e + \Delta S_{t_1} + \Delta S_{t_2}$ (on prend comme système l'eau et les deux thermostats, qui est isolé) : $S'_c = \Delta S_e + \Delta S_{t_1} + \Delta S_{t_2} \Rightarrow S'_c = 36 \text{ J.K}^{-1}$.
- $S'_c < S_c$: en rajoutant un thermostat intermédiaire, on a diminué l'entropie créée.
 Pour réaliser une transformation réversible, il faudrait mettre en contact l'eau avec une infinité de thermostats entre 20°C et 80°C .

VI Cycle réversible pour un gaz parfait

$$\underbrace{\begin{pmatrix} P_0 \\ V_0 \\ T_0 \end{pmatrix}}_A \xrightarrow{\text{isotherme}} \underbrace{\begin{pmatrix} P_1 = 10 P_0 \\ V_1 \\ T_0 \end{pmatrix}}_B \xrightarrow{\text{adiabatique}} \underbrace{\begin{pmatrix} P_0 \\ V_2 \\ T_2 \end{pmatrix}}_C \xrightarrow{\text{isobare}} \underbrace{\begin{pmatrix} P_0 \\ V_0 \\ T_0 \end{pmatrix}}_A$$

1. On considère le système fermé constitué du gaz contenu dans le récipient clos.

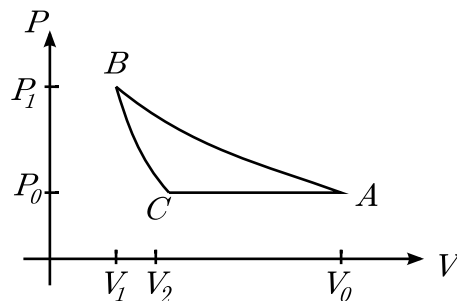
La transformation $B \rightarrow C$, adiabatique réversible, concerne un système fermé constitué d'un gaz parfait de γ constant, on peut donc appliquer la relation de Laplace : $P_0 V_2^\gamma = P_1 V_1^\gamma$ d'où $V_2 = V_1 \left(\frac{P_1}{P_0}\right)^{\frac{1}{\gamma}}$.

Or pour la transformation isotherme $A \rightarrow B$, on a d'après la loi des gaz parfaits : $P_0 V_0 = P_1 V_1$ avec $P_1 = 10 P_0$.

On en déduit $V_2 = V_0 10^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$.

Pour la transformation $C \rightarrow A$: $\frac{V_2}{T_2} = \frac{V_0}{T_0} \Rightarrow T_2 = T_0 10^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$.

2. Diagramme de Clapeyron de ce cycle de transformations :



3. Pour la transformation $A \rightarrow B$: $\delta Q = mc_V \underbrace{dT}_{=0} + \underbrace{l}_{=P} dV = \frac{nRT_0 dV}{V}$

$\Rightarrow Q = nRT_0 \ln\left(\frac{V_1}{V_0}\right) = P_0 V_0 \ln\left(\frac{P_0}{P_1}\right)$ soit $Q_{A \rightarrow B} = -P_0 V_0 \ln(10)$. Pour un gaz parfait, $U(T)$ donc $\Delta T = 0 \Rightarrow \Delta U = 0$ donc $W = -Q$ (1^{er} principe) : $W_{A \rightarrow B} = P_0 V_0 \ln(10)$.

Pour la transformation $B \rightarrow C$: $dU = \delta W + \delta Q$ (1^{er} principe) et $\delta Q = 0$ donc $\delta W = dU = mc_V dT$ (gaz parfait). Or la relation de Mayer s'écrit $m(c_P - c_V) = nR$, avec $\gamma = \frac{c_P}{c_V}$, d'où $c_V = \frac{nR}{m(\gamma-1)}$. On en déduit :

$W_{B \rightarrow C} = \frac{nR}{(\gamma-1)} (T_2 - T_0) = \frac{P_0 V_0}{\gamma-1} \left(\frac{T_2}{T_0} - 1\right)$ soit $W_{B \rightarrow C} = \frac{P_0 V_0}{\gamma-1} \left(10^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} - 1\right)$. Par ailleurs, $\delta Q = 0 \Rightarrow$

$$Q_{B \rightarrow C} = 0.$$

Pour la transformation $C \rightarrow A$: $W = - \int P_{ext} dV \underset{\text{réversible}}{=} - \int P dV = -P_0 \int dV = -P_0 (V_0 - V_2)$

d'où $W_{C \rightarrow A} = -P_0 V_0 \left(1 - 10^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}\right)$. Par ailleurs, $\delta Q = mc_P dT + h \underbrace{dP}_{=0} = \gamma mc_V dT = \frac{\gamma nR}{\gamma-1} dT$ d'où

$$Q_{C \rightarrow A} = \frac{nR\gamma}{\gamma-1} (T_0 - T_2) = P_0 V_0 \frac{\gamma}{\gamma-1} \left(1 - 10^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}\right).$$

4. Pour la transformation $A \rightarrow B$: $\Delta U_{A \rightarrow B} = 0$ et $\Delta H_{A \rightarrow B} = 0$ ($T = C^{te}$, gaz parfait).

$$\Delta S_{A \rightarrow B} \underset{\text{réversible, } T=T_0}{=} \frac{Q_{AB}}{T_0} = \frac{-P_0 V_0 \ln(10)}{T_0}$$

soit $\Delta S_{A \rightarrow B} = -nR \ln(10)$.

Pour la transformation $B \rightarrow C$: $\Delta U_{B \rightarrow C} = W_{B \rightarrow C} = \frac{P_0 V_0}{\gamma - 1} \left(10^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} - 1 \right)$ ($Q_{B \rightarrow C} = 0$ et 1^{er} principe). De plus, $dH = mc_P dT = \gamma mc_V dT = \gamma dU$ donc $\Delta H_{B \rightarrow C} = \gamma \Delta U_{B \rightarrow C}$. Comme $Q_{B \rightarrow C} = 0$ et qu'il s'agit d'une transformation réversible, $\Delta S_{B \rightarrow C} = 0$.

Pour la transformation $C \rightarrow A$: $\Delta U_{C \rightarrow A} = W_{C \rightarrow A} + Q_{C \rightarrow A} = P_0 V_0 \left(1 - 10^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} \right) \left(-1 + \frac{\gamma}{\gamma-1} \right)$ soit $\Delta U_{C \rightarrow A} = P_0 V_0 \frac{1}{\gamma - 1} \left(1 - 10^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} \right)$. De plus, $\Delta H_{C \rightarrow A} = Q_{C \rightarrow A}$ (transformation isobare) donc

$$\Delta H_{C \rightarrow A} = P_0 V_0 \frac{\gamma}{\gamma - 1} \left(1 - 10^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} \right)$$

Comme S est une fonction d'état, $\Delta S = 0$ sur tout le cycle ; or $\Delta S = \Delta S_{A \rightarrow B} + \Delta S_{B \rightarrow C} + \Delta S_{C \rightarrow A}$, on en déduit que $\Delta S_{C \rightarrow A} = nR \ln(10)$.

Remarque : on vérifie bien que $\Delta U = 0$ et $\Delta H = 0$ sur tout le cycle (U et H sont des fonctions d'état).