

TD20 : Second principe (correction)

Exercice 1. Évolution monotherme d'un gaz

Le gaz évolue jusqu'à atteindre la température T_1 du thermostat.
Le volume étant fixé, la variation d'entropie d'une mole de ce gaz monoatomique vaut :

$$\Delta S = \frac{3}{2}R \ln \left(\frac{T_1}{T_0} \right) = \frac{3 \times 8,31}{2} \times \ln \left(\frac{273}{300} \right) = -1,18 \text{ J.K}^{-1}$$

Le gaz étant en contact avec un thermostat à la température T_1 , l'entropie échangée S_e vaut ($W = 0$ donc $Q = \Delta U$) :

$$S_e = \frac{Q}{T_1} = \frac{\Delta U}{T_1} = \frac{(3/2)R(T_1 - T_0)}{T_1} = \frac{3}{2}R \left(1 - \frac{T_0}{T_1} \right) = -1,23 \text{ J.K}^{-1}$$

On en déduit alors l'entropie créée :

$$S_c = \Delta S - S_e = \frac{3}{2}R \left(\ln \left(\frac{T_1}{T_0} \right) - \left(1 - \frac{T_0}{T_1} \right) \right) = 0,05 \text{ J.K}^{-1}$$

La transformation étant fondamentalement irréversible (transfert thermique entre deux systèmes à des températures distinctes) l'entropie créée est strictement positive ; nous avons effectué l'application numérique mais les propriétés de concavité du logarithme en $x = 1$ généralise le résultat quelles que soient T_0 et T_1 (Cf. cours).

Exercice 2. Bilan entropique dans un calorimètre

- Le mélange d'eau évolue jusqu'à atteindre une température commune θ_f .
Pour une transformation monobare, la variation d'enthalpie est égale au transfert thermique. Le système constitué de l'eau et du calorimètre étant thermiquement isolé, on peut écrire :

$$\Delta H = Q = 0 \text{ avec } \Delta H = m_1 c_0 (\theta_f - \theta_1) + m_2 c_0 (\theta_f - \theta_2) = 0$$

$$\theta_f = \frac{m_1 \theta_1 + m_2 \theta_2}{m_1 + m_2} = \frac{1,0 \times 293 + 0,40 \times 363}{1,4} = 313 \text{ K} = 40^\circ \text{C}$$

- Le système étant isolé, la variation d'entropie du système s'identifie à l'entropie créée :

$$S_c = \Delta S = m_1 c_0 \ln \left(\frac{\theta_f}{\theta_1} \right) + m_2 c_0 \ln \left(\frac{\theta_f}{\theta_2} \right)$$

$$S_c = \Delta S = 4,18 \times 10^3 \left(\ln \left(\frac{313}{293} \right) + 0,40 \ln \left(\frac{313}{363} \right) \right) = 28,2 \text{ J.K}^{-1}$$

Exercice 3. Compression réversible d'un gaz

- L'équilibre thermique final donne $T_2 = T_1 = T_0$; à température constante, la multiplication par 10 de la pression entraîne la diminution d'un facteur 10 du volume $V_2 = V_1/10$.
- ★ Pour un GP, l'énergie interne ne dépend que de la température $\Delta U = 0$.
★ Pour un GP, l'enthalpie ne dépend que de la température $\Delta H = 0$.
★ La transformation est isotherme, $\delta W = -pdV = -\frac{nRT_0}{V}dV$, soit :

$$W = -nRT_0 \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = nRT_0 \ln 10 = p_0 V_1 \ln 10$$

$$W = 10^5 \times 5,0 \times 10^{-3} \ln 10 = 1,15 \text{ kJ}$$

- ★ La transformation étant isoénergétique $\Delta U = 0$ donc :

$$Q = -W = -1,15 \text{ kJ}$$

- En utilisant la formule de l'entropie pour un gaz parfait :

$$\Delta S = nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = -\frac{p_0 V_1}{T_0} \ln 10 = -3,93 \text{ J.K}^{-1}$$

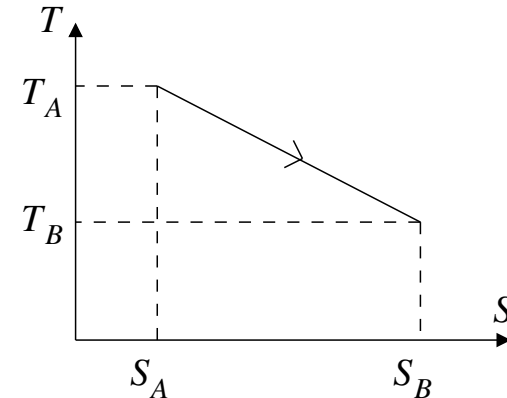
Le gaz est en contact avec une source de chaleur :

$$S_e = \frac{Q}{T_0} = -\frac{p_0 V_1}{T_0} \ln 10 = -3,93 \text{ J.K}^{-1} \text{ donc } S_c = \Delta S - S_e = 0$$

Il s'agit d'une transformation réversible, le gaz est à chaque instant en équilibre et à l'équilibre avec l'extérieur, l'entropie créée est donc nulle.

Exercice 4. Détente de la vapeur d'eau

- Le cylindre étant calorifugé, la transformation est adiabatique, on en déduit :
 $W = \Delta U = U_B - U_A = -10,69 \text{ kJ}$
- Commençons par représenter l'évolution dans le diagramme (T,S) :



Pour une transformation réversible $\delta Q = TdS$, soit $Q = \int_A^B TdS$.

Le transfert thermique est donc égal à l'aire sous la courbe dans un diagramme (T,S); la figure géométrique étant un trapèze, on en déduit :

$$Q = \frac{T_A + T_B}{2} (S_B - S_A) = \frac{773 + 373}{2} (0,1325 - 0,1275) = 2,87 \text{ kJ}$$

Remarque : si nécessaire, on peut déterminer l'aire du trapèze en le décomposant en un triangle et un rectangle.

On en déduit le travail par application du premier principe :

$$W = \Delta U - Q = -10,69 - 2,865 = -13,6 \text{ kJ}$$

Exercice 5. Détente de Joule et Gay-Lussac

- On applique le premier principe de la thermodynamique au gaz lors de la détente. La détente étant effectuée dans le vide et le système étant calorifugé, on en déduit :

$$\Delta U = W + Q = 0 + 0 \Rightarrow \Delta U = 0$$

Pour un gaz parfait, l'énergie interne molaire ne dépend que de la température. La conservation de l'énergie interne entraîne celle de la température : $T_1 = T_2$.

Le volume initial vaut V_1 , le volume final $V_1 + V_2$. La formule fournie pour l'entropie d'un gaz parfait conduit à :

$$\Delta S = nR \ln \left(\frac{V_2 + V_1}{V_1} \right) \Rightarrow \Delta S = nR \ln(1 + x)$$

- Pour $V_2/V_1 \ll 1$, un développement à l'ordre 1 conduit à :

$$\Delta S = nRx$$

La variation d'entropie dépendant de x à l'ordre 1, décomposer la transformation en $N \gg 1$ étapes infinitésimales entraînera une variation d'entropie finie et strictement positive pour cette transformation adiabatique.

Cette transformation mécaniquement irréversible (déséquilibre mécanique entre le gaz et le vide) est fondamentalement irréversible.

Exercice 6. Chauffage isochore d'un binaire

- Le système initial contient 1,0 g d'eau pour un volume de 1,0 L, c'est à dire un volume massique $v = 1,0 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$. Le système initial est représenté dans le graphique par le point à l'intersection de l'horizontale $T = 100^\circ \text{ C}$, de la courbe de fraction massique en vapeur $x = 0,60$ et de la courbe d'isovolume

$$v = 1,0 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}.$$

Le système étant fermé, la masse se conserve. L'enceinte ayant un volume fixé, il y a également, pour le système, conservation du volume massique. Lors de la transformation, le système se déplace sur la courbe d'isovolume massique $v = 1,0 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ jusqu'à la température $T = 110^\circ \text{ C}$.

L'intersection de la courbe d'isovolume et de l'horizontale $T = 110^\circ \text{ C}$ donne la composition du système. Par lecture graphique, on obtient $x \simeq 0,83$, c'est à dire $m_v = 0,83 \text{ g}$ et $m_L = 0,17 \text{ g}$.

- Le volume étant fixé, le travail des forces de pression est nul et la variation d'énergie interne s'identifie au transfert thermique : $\Delta U = Q_v$.

Le diagramme donnant les courbes d'enthalpie, il faut relier la variation d'énergie interne à celle de l'enthalpie sachant que le volume est fixé et que la pression initiale est nécessairement égale à 1 bar (eau à 100° C sous deux phases) :

$$\Delta H = \Delta(U + PV) = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + V\Delta P = Q_v + V\Delta P$$

On en déduit : $Q_v = \Delta H - V\Delta P = m\Delta h - V\Delta P$.

On obtient la variation d'enthalpie massique par lecture graphique :

$$Q_v = 1,0 \times 10^{-3} \times (2300 - 1780) \times 10^3 - 1,0 \times 10^{-3} \times 0,4 \times 10^5$$

$$Q_v = 4,8 \times 10^2 \text{ J}$$

- Par lecture graphique, on détermine les entropies massiques à l'instant initial et à l'instant final :

$$\Delta S = m \times \Delta s = 1,0 \times 10^{-3} \times (6200 - 4900) \Rightarrow \Delta S = 1,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

- Considérons la variation de la fonction entre l'instant initial (0) et l'instant final (1) :

$$\Delta(U - T_1 S) = (U_2 - T_1 S_2) - (U_1 - T_1 S_1) = (U_2 - U_1) - T_1(S_2 - S_1)$$

Lors de la transformation, les deux premiers principes s'écrivent respectivement :

$$- \Delta U = Q_v \text{ (transformation isochore);}$$

$$- \Delta S = Q_v/T_1 + S^c \text{ (transformation monotherme avec un thermostat à } T_1 \text{).}$$

On en déduit :

$$\Delta(U - T_1 S) = \Delta U - T_1 \Delta S = Q_v - T_1 \times (Q_v/T_1 + S^c) = -T_1 S^c < 0$$

Et pour l'entropie créée :

$$S^c = \Delta S - Q_v/T_1 = 1,3 - 480/(273 + 110) \quad [S^c \simeq 0,05 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}]$$