

Exercice n°1 • Compressions d'un gaz parfait

cours

Par définition de l'entropie échangée :

$$S_{e1} = \frac{Q_1}{T_0} = -nR x \quad S_{e2} = \frac{Q_2}{T_0} = -nR \ln(1+x)$$

On utilise le formulaire pour déterminer la variation d'entropie. C'est une fonction d'état, elle ne dépend pas de la nature de la transformation.

$$\Delta S = C_V \left[\ln\left(\frac{P_f}{P_0}\right) + \gamma \ln\left(\frac{V_f}{V_0}\right) \right] = -nR \ln(1+x)$$

On utilise le second principe pour déterminer l'entropie créée.

$$S_{c1} = nR(x - \ln(1+x)) > 0 \quad S_{c2} = 0$$

La transformation brutale est irréversible (pas d'équilibre thermique lors de la transformation). Elle devient réversible si $x \rightarrow 0$, ie. s'il n'y a pas de transformation...

La transformation lente est réversible toujours en équilibre thermodynamique avec l'extérieur.

Exercice n°2 • Détente de Joule-Gay-Lussac

cours

Par définition de l'entropie échangée :

$$S_e = \frac{Q}{T_{ext}} = 0$$

On utilise le formulaire pour déterminer la variation d'entropie.

$$\Delta S = C_V \left[\ln\left(\frac{P_f}{P_0}\right) + \gamma \ln\left(\frac{V_f}{V_0}\right) \right] = nR \ln(2)$$

D'après de deuxième principe :

$$S_c = \Delta S - S_e = nR \ln(2)$$

Exercice n°3 • Mélange de gaz parfaits

cours

Système : {GP 1 + GP 2}. C'est un système fermé.

L'enceinte est calorifugée :

$$S_e = \frac{Q}{T_{ext}} = 0$$

On utilise l'extensivité de l'entropie :

$$\Delta S_{syst} = \Delta S_1 + \Delta S_2$$

Or, pour $i = 1, 2$, on a :

$$\Delta S_i = C_V \left[\ln\left(\frac{P_{i,f}}{P_0}\right) + \gamma \ln\left(\frac{V_f}{V_0}\right) \right] = nR \ln(2)$$

Ainsi,

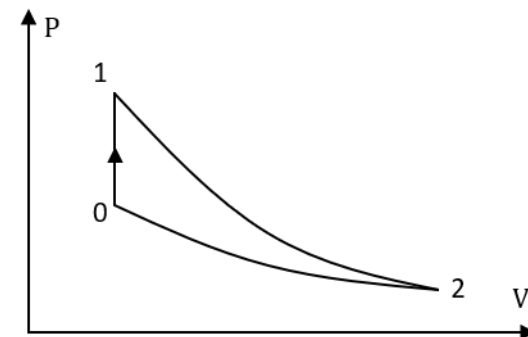
$$\Delta S_{syst} = S_c = 2nR \ln(2) > 0$$

Lorsque l'on retire la paroi, on augmente de nombre de micro-état disponible (les particules ne vont pas spontanément rester dans leur compartiment de départ). Cette transformation est donc réversible : c'est l'entropie de mélange.

Exercice n°4 • Transformation d'un gaz parfait

cours

1)



2) **Étape 01 :**

Transformation isochore : $W_{01} = 0$.

Premier principe :

$$\Delta U_{01} = Q_{01} = C_V (T_1 - T_0)$$

Étape 12 :

Transformation adiabatique : $Q_{12} = 0$.

Premier principe :

$$\Delta U_{12} = W_{12} = C_V (T_0 - T_1)$$

Étape 20 :

Transformation isotherme : $\Delta U_{20} = 0$.

Travail

$$W_{20} = -nRT_0 \ln\left(\frac{V_0}{V_2}\right)$$

Loi de Laplace sur l'étape [12] :

$$T_1 V_0^{\gamma-1} = T_0 V_2^{\gamma-1} \Rightarrow \frac{V_0}{V_2} = \left(\frac{T_0}{T_1}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}}$$

Bilan :

$$W_{20} = -Q_{20} = -C_V T_0 \ln\left(\frac{T_0}{T_1}\right)$$

3) Étape 01 :

Entropie échangée :

$$S_{e,01} = \frac{Q_{01}}{T_0} = C_V \left(\frac{T_1}{T_0} - 1\right)$$

Variation d'entropie :

$$\Delta S_{01} = C_V \ln\left(\frac{P_1}{P_0}\right) = C_V \ln\left(\frac{T_1}{T_0}\right)$$

Entropie créée :

$$S_{c,01} = C_V \left[\ln\left(\frac{T_1}{T_0}\right) + 1 - \frac{T_1}{T_0} \right]$$

Étape 12 :

Transformation adiabatique $S_{e,12} = 0$ et réversible $S_{c,12} = 0$. Donc : $\Delta S_{12} = 0$.

Étape 20 :

Entropie échangée :

$$S_{e,20} = \frac{Q_{20}}{T_0} = C_V \ln\left(\frac{T_0}{T_1}\right)$$

Variation d'entropie :

$$\Delta S_{20} = C_V \left[\ln\left(\frac{P_0}{P_2}\right) + \gamma \ln\left(\frac{V_0}{V_2}\right) \right] = C_V (\gamma - 1) \ln\left(\frac{V_0}{V_2}\right) = C_V \ln\left(\frac{T_0}{T_1}\right)$$

Entropie créée :

$$S_{c,20} = \Delta S_{20} - S_{e,20} = 0$$

4) Les transformations [12] et [20] sont réversibles. Mais pour la transformation [01], on a : $S_{c,01} < 0$... La transformation est impossible, ce cycle moteur ne peut donc pas être réalisé (cf. moteur monotherme du chapitre 05). En revanche, le même cycle en récepteur est réalisable (mathématique, cela revient à inverser le signe des W , Q , S_e et S_c).

Exercice n°5 • Vaporisation d'une masse d'eau

cours

1) On tire lentement, il s'agit donc d'une transformation isobare et isotherme. En considérant la vapeur sèche obtenue comme un gaz parfait :

$$V_1 = \frac{mRT_0}{MP_0} = 1,7 \text{ L}$$

2) L'état initial est sur l'isotherme à T_0 et sur la courbe d'ébullition. La transformation suit l'isotherme horizontale (zone équilibre liquide-vapeur) jusqu'à l'autre extrémité, sur la courbe de rosée.

3) La transformation est isobare, donc on peut écrire le premier principe sous la forme d'un bilan enthalpique :

$$\Delta H = Q = m\ell_{vap} = 2,25 \text{ kJ}$$

4) Variation de l'entropie de l'eau vaut :

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T_0} = 6,0 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$$

Entropie échangée vaut :

$$S_e = \frac{Q}{T_0} = 6,0 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$$

Le deuxième principe donne donc $S_c = 0$. La transformation étudiée ici est donc réversible

Exercice n°6 • Évolutions adiabatiques



1) État initial : P_0, V_0, T_0 . On en déduit : $n = \frac{P_0 V_0}{RT_0} = 20 \text{ mmol}$.

La transformation est adiabatique réversible. La loi de Laplace donne :

$$PV^\gamma = cte \Rightarrow V_1 = V_0 \left(\frac{P_0}{P_1} \right)^{1/\gamma} = 0,61 \text{ L} \Rightarrow T_1 = \frac{P_1 V_1}{nR} = 363 \text{ K}$$

2) On a une transformation adiabatique ($S_e = 0$) et réversible ($S_c = 0$).

3) La transformation est adiabatique et monobare (à P_{ext}).

4) On atteint la pression $P_2 = P_{ext}$.

Travail : $W = -P_2 (V_2 - V_0)$

Énergie interne :

$$\Delta U = \frac{nR}{\gamma - 1} (T_2 - T_0) = \frac{P_2}{\gamma - 1} \left(V_2 - \frac{P_0 V_0}{P_2} \right)$$

L'enceinte étant calorifugée, $Q = 0$. Le premier principe donne donc :

$$\begin{aligned} \Delta U = W &\Rightarrow \frac{P_2}{\gamma - 1} \left(V_2 - \frac{P_0 V_0}{P_2} \right) = -P_2 (V_2 - V_0) \\ &\Rightarrow V_2 \left(\frac{1}{\gamma - 1} + 1 \right) = V_0 \left(1 + \frac{P_0/P_2}{\gamma - 1} \right) \\ &\Rightarrow V_2 = V_0 \frac{\gamma - 1 + P_0/P_2}{\gamma} = 0,64 \text{ L} \end{aligned}$$

Équation d'état des gaz parfaits :

$$T_2 = \frac{P_2 V_2}{nR} = 383 \text{ K}$$

5) L'enceinte est calorifugée, donc $S_e = 0$. Le deuxième principe (+ le formulaire) donne :

$$\Delta S = S_c = \frac{nR}{\gamma - 1} \left[\ln \left(\frac{P_2}{P_0} \right) + \gamma \ln \left(\frac{V_2}{V_0} \right) \right] = 31 \text{ mJ} \cdot \text{K}^{-1}$$

La transformation est irréversible.

Exercice n°7 • Cylindre séparé en deux compartiments



1) Les quantités de matière sont nécessairement différentes dans chaque compartiment : $n_1 = 1 \text{ mol}$ et $n_2 = 3 \text{ mol}$.

À l'équilibre thermodynamique, les températures T_f et pressions P_f sont égales dans les deux compartiments. De plus, par conservation du volume : $V_1 + V_2 = 2V_0$. Ainsi,

$$P_f V_1 = n_1 R T_f \quad \text{et} \quad P_f V_2 = n_2 R T_f \Rightarrow \begin{cases} V_2 = 3V_1 = 37,5 \text{ L} \\ V_1 = 12,5 \text{ L} \end{cases}$$

Le système composé des deux gaz et du piston est isolé. En effet, le récipient est rigide, donc $W = 0$ et les parois sont adiabatiques, donc $Q = 0$. On a donc :

$$\Delta U_{syst} = 0 = \Delta U_1 + \Delta U_2 + \Delta U_{piston}$$

Or, la capacité thermique du piston est négligeable. Donc :

$$0 = \frac{n_1 R}{\gamma - 1} (T_f - T_0) + \frac{n_2 R}{\gamma - 1} (T_f - T_0) \Rightarrow T_f = T_0 = 300 \text{ K}$$

On en déduit les pressions :

$$P_f = 2 \text{ bar}$$

2) On utilise le formulaire :

$$\Delta S_1 = C_{V,1} \left[\ln \left(\frac{P_f}{P_1} \right) + \gamma \ln \left(\frac{V_1}{V_0} \right) \right] = -n_1 R \ln(2)$$

De même :

$$\Delta S_2 = C_{V,2} \left[\ln \left(\frac{P_f}{P_2} \right) + \gamma \ln \left(\frac{V_2}{V_0} \right) \right] = -n_2 R \ln \left(\frac{2}{3} \right)$$

Bilan :

$$\Delta S_{syst} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = -n_2 R \ln \left(\frac{2}{3} \right) - n_1 R \ln(2) = 4,4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

Le système étant isolé, $S_e = 0$. On en déduit : $S_c = \Delta S_{syst} > 0$. Elle est bien strictement positive comme il se doit pour l'évolution irréversible d'un système isolé.

Exercice n°8 • Variation d'entropie lors d'une congélation



L'entropie étant une fonction d'état, on peut déterminer sa variation sur le chemin que l'on souhaite. On décrit la transformation comme les trois étapes suivantes :

- (1) Refroidissement isobare des aliments jusqu'à la température de fusion.
- (2) Solidification isobare.
- (3) Refroidissement isobare des aliments congelés. On assimile les aliments à des PCl. Déterminons les variations d'entropie et d'enthalpie massiques pour chaque étape.

$$\begin{aligned} \Delta s_1 &= c_d \ln\left(\frac{T_{fus}}{T_e}\right) & \Delta h_1 &= c_d (T_{fus} - T_e) \\ \Delta s_2 &= \frac{\Delta h_2}{T_{fus}} & \Delta h_2 &= -\ell_{fus} \\ \Delta s_3 &= c_c \ln\left(\frac{T_i}{T_{fus}}\right) & \Delta h_3 &= c_c (T_i - T_{fus}) \end{aligned}$$

On en déduit la variation d'entropie totale :

$$\Delta S = m (\Delta s_1 + \Delta s_2 + \Delta s_3) = -1,27 \text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1}$$

Ainsi que l'entropie échangée (transformations isobares donc $\Delta H = Q$) :

$$S_e = \frac{Q}{T_i} = \frac{\Delta H}{T_i} = \frac{m (\Delta h_1 + \Delta h_2 + \Delta h_3)}{T_i} = -1,37 \text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1}$$

On en déduit l'entropie échangée :

$$S_c = \Delta S - S_e = 0,10 \text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1}$$

Exercice n°9 • Transformations couplées



On a : $n = \frac{P_0 V_0}{RT_0} = 40 \text{ mmol}$

1) Équilibre mécanique : $P_A = P_B = 2P_0 = 2 \text{ bar}$

Le système B subit une **transformation adiabatique réversible** (car lente). On applique la loi de Laplace :

$$PV^\gamma = cte \Rightarrow V_B = V_0 \left(\frac{P_0}{2P_0}\right)^{1/\gamma} = 6,1 \text{ L}$$

Finalement,

$$T_B = \frac{P_B V_B}{nR} = 366 \text{ K}$$

2) Conservation du volume : $V_A + V_B = 2V_0$. On en déduit :

$$V_A = 13,9 \text{ L} \quad \text{et} \quad T_A = \frac{P_A V_A}{nR} = 834 \text{ K}$$

3) On applique le premier principe au gaz du compartiment B :

$$\Delta U_B = W_B = C_V (T_B - T_0) \Rightarrow W_B = \frac{nR}{\gamma - 1} (T_B - T_0) = 550 \text{ J}$$

À tout instant, $P_A(t) = P_B(t) = P$ et $V_A(t) + V_B(t) = 2V_0 \Rightarrow dV_A + dV_B = 0$.

Ainsi,

$$W_B = - \int_{EI}^{EF} P dV_B = \int_{EI}^{EF} P dV_A = -W_A$$

On en déduit :

$$W_A = -W_B = -550 \text{ J}$$

4) On applique le premier principe à {gaz A + gaz B}. C'est un système isolé entouré par des parois calorifugées ($Q = 0$) et rigides ($W = 0$).

$$\Delta U_{\text{sys}} = RI^2 \tau = \frac{nR}{\gamma - 1} (T_A - T_0) + \frac{nR}{\gamma - 1} (T_B - T_0)$$

Ainsi,

$$\tau = \frac{nR (T_A + T_B - 2T_0)}{RI^2 (\gamma - 1)} = 500 \text{ s}$$

5) Le système B subit une transformation adiabatique ($S_{e,B} = 0$) réversible ($S_{c,B} = 0$). Ainsi : $\Delta S_B = 0$.

Le système A subit une transformation adiabatique ($S_{e,A} = 0$). Ainsi,

$$\Delta S_A = S_{c,A} = \frac{nR}{\gamma - 1} \left[\ln\left(\frac{P_A}{P_0}\right) + \gamma \ln\left(\frac{V_A}{V_0}\right) \right] > 0$$

Exercice n°10 • Approche de la réversibilité



1) Entropie échangée :

$$S_e = \frac{Q}{T_f} = \frac{\Delta H}{T_f} = \frac{C(T_f - T_i)}{T_f} = C \left(1 - \frac{T_i}{T_f}\right)$$

Variation d'entropie :

$$\Delta S = C \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right)$$

On en déduit l'entropie créée :

$$S_c = \Delta S - S_e = C \left(\ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) + \frac{T_i}{T_f} - 1 \right) > 0$$

2) On adapte la formule précédente pour l'entropie créée à l'étape n :

$$S_{c,n} = C \left(\ln\left(\frac{T_{n+1}}{T_n}\right) + \frac{T_n}{T_{n+1}} - 1 \right) = C \left(\frac{1}{N} \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) + \left(\frac{T_i}{T_f}\right)^{1/N} - 1 \right)$$

Cette entropie ne dépend pas de n . Au bout des N étapes, on aura donc :

$$S_c = N \cdot S_{c,n} = C \left(\ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) + N \left(\frac{T_i}{T_f}\right)^{1/N} - N \right)$$

3) On utilise le développement limité à l'ordre 2, pour $1/N \rightarrow 0$:

$$\left(\frac{T_i}{T_f}\right)^{1/N} = \exp\left(\frac{1}{N} \ln\left(\frac{T_i}{T_f}\right)\right) \simeq 1 + \left[\frac{1}{N} \ln\left(\frac{T_i}{T_f}\right)\right] + \left[\frac{1}{2N^2} \ln^2\left(\frac{T_i}{T_f}\right)\right]$$

On en déduit :

$$S_c \simeq \frac{C}{2N} \ln^2\left(\frac{T_i}{T_f}\right) \rightarrow 0$$

Qui tend vers 0 quand $N \rightarrow \infty$. La transformation peut donc être rendue réversible en utilisant une infinité de thermostats.

4) On a déjà montré que :

$$S_c = \Delta S = nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) = nR \ln(2)$$

5) Si on envisage une suite de détentes infinitésimales. On note :

$$V_n = V_0 + n \frac{V_0}{N} \quad \text{avec : } n = 0 \dots N$$

La variation d'entropie à l'étape n sera :

$$S_{c,n} = nR \ln\left(\frac{V_{n+1}}{V_n}\right)$$

Au bout des N étapes, on aura donc :

$$S_c = nR \sum_{n=0}^{N-1} \ln\left(\frac{V_{n+1}}{V_n}\right) = nR \ln\left(\frac{V_N}{V_0}\right) = nR \ln(2)$$

Le résultat est le même. Cette transformation ne peut pas être rendue réversible.