

# CORRECTION TD - 04

## EXERCICES À MAÎTRISER

### Ex. n°1 • Transformations usuelles



1) On a immédiatement :

$$dV = 0 \Rightarrow W = 0$$

Le premier principe et la loi de Joule assurent donc que :

$$\Delta U = Q = C_V \Delta T$$

Le formulaire avec  $S(T, V)$  donne :

$$\Delta S = C_V \ln\left(\frac{T_1}{T_0}\right) = -C_V \ln(x)$$

Par définition de l'entropie échangée :

$$S_e = \frac{Q}{T_1} = C_V (1 - x)$$

Le second principe donne :

$$S_c = \Delta S - S_e = C_V [x - 1 - \ln(x)] \geq 0$$

2) Le premier principe (version enthalpique) et la loi de Joule assurent donc que :

$$\Delta H = Q = C_P \Delta T$$

Le premier principe donne donc :

$$\Delta U = C_V \Delta T = W + Q \Rightarrow W = (C_V - C_P) \Delta T = -nR \Delta T$$

Le formulaire avec  $S(P, T)$  donne :

$$\Delta S = C_P \ln\left(\frac{T_1}{T_0}\right) = -C_P \ln(x)$$

Par définition de l'entropie échangée :

$$S_e = \frac{Q}{T_1} = C_P (1 - x)$$

Le second principe donne :

$$S_c = \Delta S - S_e = C_P [x - 1 - \ln(x)] \geq 0$$

3) Le premier principe et la loi de Joule assurent que :

$$\Delta U = C_V \Delta T = 0 = W + Q$$

Or, le travail des forces de pression vaut :

$$W = - \int_{V_0}^{V_1} P dV = -nRT_1 \int_{V_0}^{V_1} \frac{dV}{V}$$

Ainsi,

$$W = -Q = -nRT_1 \ln\left(\frac{V_1}{V_0}\right)$$

Le formulaire avec  $S(T, V)$  donne :

$$\Delta S = nR \ln\left(\frac{V_1}{V_0}\right)$$

Par définition de l'entropie échangée :

$$S_e = \frac{Q}{T_1} = nR \ln\left(\frac{V_1}{V_0}\right)$$

Le second principe donne :

$$S_c = \Delta S - S_e = 0$$

4) Le caractère adiabatique assure que :

$$Q = 0 \Rightarrow S_e = 0$$

Le premier principe et la loi de Joule assurent donc que :

$$\Delta U = W = C_V \Delta T$$

Le caractère réversible assure que :

$$S_c = 0$$

Le second principe donne :

$$\Delta S = S_e + S_c = 0$$

### Ex. n°2 • Compressions d'un gaz parfait

☆☆☆

2412

1) Par définition de l'entropie échangée :

$$S_{e1} = \frac{Q_1}{T_0} = -nR x$$

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

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.

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

$$S_{c2} = 0$$

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.

### Ex. n°3 • Détente de Joule-Gay-Lussac

☆☆☆

6362

1) Par définition de l'entropie échangée :

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

On utilise la 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 :

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

### Ex. n°4 • Mélange de deux gaz parfaits

☆☆☆

9349

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, chaque gaz se répartit dans les deux compartiments. Cette transformation est donc réversible : c'est l'entropie de mélange.

### Ex. n°5 • Entropie créée par une résistance

☆☆☆

3408

1) La température du système est maintenue constante ( $T_i = T_f = T_0$ ). D'après le formulaire :

$$\Delta S_{syst} = \Delta S_R + \Delta S_{eau} = C_R \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) + mc_{eau} \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) = 0$$

On applique le premier principe (version enthalpique, car transformation au contact de l'atmosphère donc monobare) :

$$\Delta H_{syst} = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{Loi de Joule}}}{=} 0 = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{PP.}}}{Q} + RI^2\tau \Rightarrow Q = -RI^2\tau$$

On en déduit l'entropie échangée :

$$S_e = \frac{Q}{T_0} = -\frac{RI^2\tau}{T_0} = -273 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

On applique le second principe pour en déduire l'entropie créée :

$$S_c = \Delta S - S_e = \frac{RI^2\tau}{T_0} = 273 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

2) L'entropie créée état toujours une grandeur positive,  $R$  est également toujours positive (car  $I^2$  et  $T$  le sont toujours également).

3) Cette fois,  $Q = 0$  donc  $S_e = 0$ . Le premier principe donne :

$$\Delta H_{\text{sys}} = \Delta H_R + \Delta H_{\text{eau}} \underset{\substack{\uparrow \\ \text{Loi de Joule}}}{=} C \Delta T + m c_{\text{eau}} \Delta T \underset{\substack{\uparrow \\ \text{PP.}}}{=} RI^2\tau$$

On en déduit la température finale :

$$T_f = T_0 + \frac{RI^2\tau}{C + m c_{\text{eau}}} = 208 \text{ }^\circ\text{C}$$

Puisque l'énoncé de mentionne pas de changement d'état, supposons que l'eau reste liquide. Qui sait, peut être que l'expérience se fait à très haute pression...

Le second principe et le formulaire donnent :

$$S_c = \Delta S_{\text{sys}} = \Delta S_R + \Delta S_{\text{eau}} = C_R \ln\left(\frac{T_f}{T_0}\right) + m c_{\text{eau}} \ln\left(\frac{T_f}{T_0}\right)$$

Ainsi,

$$S_c = \Delta S_{\text{sys}} = (C_R + m c_{\text{eau}}) \ln\left(1 + \frac{RI^2\tau}{T_0 (C + m c_{\text{eau}})}\right) = 211 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

POUR ALLER PLUS LOIN

#### Ex. n°6 • Vaporisation d'une masse d'eau

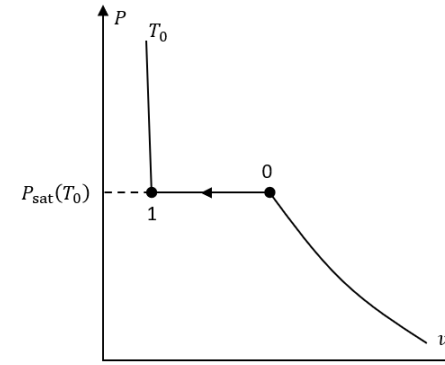
☆☆☆

4110

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 :

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

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

#### Ex. n°7 • Évolutions adiabatiques

☆☆☆

4654

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 :

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

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 :

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

Le transformation est irréversible.

### Ex. n°8 • Contact thermique entre deux solides



3882

1) On applique le premier principe (version enthalpique) au système isolé.

$$\Delta H_{\text{syst}} = Q = 0$$

On utilise l'additivité de l'enthalpie en négligeant la capacité thermique du calorimètre :

$$\Delta H_{\text{syst}} = 0 = \Delta H_1 + \Delta H_2 = C_1 (T_{eq} - T_1) + C_2 (T_{eq} - T_2)$$

Ainsi,

$$T_{eq} = \frac{C_1 T_1 + C_2 T_2}{C_1 + C_2}$$

2) On utilise le formulaire et l'additivité de l'entropie :

$$\Delta S_{\text{syst}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = C_1 \ln \left( \frac{T_{eq}}{T_1} \right) + C_2 \ln \left( \frac{T_{eq}}{T_2} \right)$$

3) Dans ce cas :

$$T_{eq} = \frac{T_1 + T_2}{2}$$

Et donc :

$$\Delta S_{\text{syst}} = C \ln \left( \frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1 T_2} \right) = C \ln \left( \frac{(T_1 + T_2)^2 / T_1^2}{4T_1 T_2 / T_1^2} \right) = C \ln \left( \frac{(1+x)^2}{4x} \right)$$

On peut remarquer que :

$$(1+x)^2 = (1-x)^2 + 4x \Rightarrow \Delta S_{\text{syst}} = C \ln \left( 1 + \frac{(1-x)^2}{4x} \right) \geq 0$$

Ce nombre est bien positif car il s'agit du  $\ln$  d'un nombre  $> 1$ .

En effet, comme le système est isolé, l'entropie échangée avec l'extérieur est nulle, on en déduit que la variation d'entropie correspond en fait à l'entropie créée :  $\Delta S = S_c$ . Ce résultat était prévisible car les transferts thermiques entre les deux solides sont sources d'irréversibilité, sauf dans le cas où  $T_1 = T_2$  (ie.  $x = 1$ ).

### Ex. n°9 • Variation d'entropie lors d'une congélation



9241

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 PCI. Déterminons les variations d'entropie et d'enthalpie

massiques pour chaque étape.

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

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 :

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

#### Ex. n°10 • Cylindre séparé en deux compartiments



4390

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,

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

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 :

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

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

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

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 :

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

Le système étant isolé,  $S_e = 0$ . On en déduit :  $S_c = \Delta S_{\text{syst}} > 0$

Elle est bien strictement positive comme il se doit pour l'évolution irréversible d'un système isolé.

#### Ex. n°11 • Transformations couplées



9164

1) On a :  $n = \frac{P_0 V_0}{R T_0} = 40 \text{ mmol}$

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 :

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

Finalement,

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

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

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

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,

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

### Ex. n°12 • Approche de la réversibilité



8821

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 :

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

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 détente 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.

## POUR S'ENTRAÎNER AU DS

### Ex. n°13 • Tube de Rüchardt



2935

1) On applique un PFD sur la bille à l'équilibre.

$$0 = mg + P_a S - P_e S \quad \Rightarrow \quad P_e = P_a + \frac{mg}{S}$$

2) La transformation est une compression adiabatique réversible d'un gaz parfait. On peut donc appliquer la loi de Laplace, entre l'état d'équilibre et un état quelconque.

$$P_e V_0^\gamma = P(z) V^\gamma(z) \quad \text{avec :} \quad V(z) = V_0 - Sz$$

Ainsi,

$$P(z) = P_e \left( \frac{V_0}{V_0 - Sz} \right)^\gamma = P_e \left( 1 - \frac{Sz}{V_0} \right)^{-\gamma}$$

3) On applique le PFD hors équilibre :

$$m\ddot{z} = mg + P_a S - P(z) S = P_e S - P_e S \left( 1 - \frac{Sz}{V_0} \right)^{-\gamma}$$

On en déduit :

$$\ddot{z} = \frac{P_e S}{m} \left[ 1 - \left( 1 - \frac{Sz}{V_0} \right)^{-\gamma} \right]$$

4) On rappelle que :

$$(1 + \varepsilon)^\alpha \simeq 1 + \alpha \varepsilon$$

On fait un développement limité au premier ordre de l'équation différentielle :

$$\ddot{z} \simeq \frac{P_e S}{m} \left[ 1 - \left( 1 + \frac{\gamma Sz}{V_0} \right) \right] \quad \Rightarrow \quad \ddot{z} + \omega_0^2 z = 0 \quad \text{avec :} \quad \omega_0 = \sqrt{\frac{\gamma P_e S^2}{m V_0}}$$

On a bien une équation différentielle d'oscillateur harmonique, dont la solution est sinusoïdale.

5) On en déduit  $\gamma$  à l'aide de la mesure d'une période  $T$  d'oscillation.

$$\omega_0 = \frac{2\pi}{T} = \sqrt{\frac{\gamma P_e S^2}{m V_0}} \quad \Rightarrow \quad \gamma = \frac{4\pi^2 m V_0}{P_e S^2 T^2}$$