Thermodynamique | Chapitre 4 | Correction TD (θ4)

Exercice n°1 • Transformations usuelles *cours*

1) On utilise l'équation d'état des gaz parfait pour passer d'une expression à une autre.

$$\begin{aligned} S_{GP} &= C_V \ln(P) + C_p \ln(V) + cte \\ &= C_V \ln(T) + nR \ln(V) + cte' \\ &= -nR \ln(P) + C_P \ln(T) + cte'' \end{aligned}$$

2)

Transformation isochore

On a immédiatement :

$$dV = 0 \quad \Rightarrow \quad \boxed{W = 0}$$

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

$$\Delta U = \boxed{Q = C_V \, \Delta T}$$

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

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

Par définition de l'entropie échangée :

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

Le second principe donne :

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

Transformation isobare

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

$$\Delta H = \boxed{Q = C_P \, \Delta T}$$

Le premier principe donne donc :

$$\Delta U = C_V \, \Delta T = W + Q \quad \Rightarrow \quad \boxed{W = (C_V - C_P) \, \Delta T = -nR \, \Delta T}$$

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

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

Par définition de l'entropie échangée :

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

Le second principe donne :

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

Transformation isotherme

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,

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

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

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

Par définition de l'entropie échangée :

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

Le second principe donne :

$$\boxed{S_c = \Delta S - S_e = 0}$$

Transformation adiabatique réversible

Le caractère adiabatique assure que :

$$\boxed{Q = 0} \quad \Rightarrow \quad \boxed{S_e = 0}$$

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

$$\Delta U = \boxed{W = C_V\, \Delta T}$$

Le caractère réversible assure que :

$$\boxed{S_c = 0}$$

Le second principe donne :

$$\boxed{\Delta S = S_e + S_c = 0}$$

Exercice n°2 • Compressions d'un gaz parfait *cours*

Par définition de l'entropie échangée :

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

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.

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

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

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

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

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

Exercice n°3 • Détente de Joule-Gay-Lussac *cours*

Par définition de l'entropie échangée :

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

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

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

D'après de deuxième principe :

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

Exercice n°4 • Mélange de gaz parfaits *cours*

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

L'enceinte est calorifugée :

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

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,

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

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°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 laforme d'un bilan enthalpique :

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

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

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

Entropie échangée vaut :

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

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

Exercice n°6 • Évolutions adiabatiques ★☆☆

1) État initial : P_0, V_0, T_0. On en déduit : $n = \dfrac{P_0V_0}{RT_0} = 20$ mmol.

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

$$PV^\gamma = cte \quad \Rightarrow \quad \boxed{V_1 = V_0\left(\frac{P_0}{P_1}\right)^{1/\gamma} = 0,61 \text{ L}} \quad \Rightarrow \quad \boxed{T_1 = \frac{P_1V_1}{nR} = 363 \text{ K}}$$

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 : $W = -P_2\left(V_2 - V_0\right)$

Énergie interne :

$$\Delta U = \frac{nR}{\gamma - 1}\left(T_2 - T_0\right) = \frac{P_2}{\gamma - 1}\left(V_2 - \frac{P_0V_0}{P_2}\right)$$

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

$$\begin{aligned} \Delta U = W \quad &\Rightarrow \quad \frac{P_2}{\gamma - 1}\left(V_2 - \frac{P_0V_0}{P_2}\right) = -P_2\left(V_2 - V_0\right) \\ &\Rightarrow \quad V_2\left(\frac{1}{\gamma - 1} + 1\right) = V_0\left(1 + \frac{P_0/P_2}{\gamma - 1}\right) \\ &\Rightarrow \quad \boxed{V_2 = V_0\,\frac{\gamma - 1 + P_0/P_2}{\gamma} = 0,64 \text{ L}} \end{aligned}$$

Équation d'état des gaz parfaits :

$$\boxed{T_2 = \frac{P_2V_2}{nR} = 383 \text{ K}}$$

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

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

Le transformation est irréversible.

Exercice n°7 • Cylindre séparé en deux compartiments ★½☆

1) Les quantités de matière sont nécessairement différentes dans chaque compartiment : $n_1 = 1$ mol et $n_2 = 3$ 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,

$$P_fV_1 = n_1RT_f \quad \text{et} \quad P_fV_2 = n_2RT_f \quad \Rightarrow \quad \boxed{\begin{array}{l} V_2 = 3V_1 = 37,5 \text{ L} \\ V_1 = 12,5 \text{ L} \end{array}}$$

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 :

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

On en déduit les pressions :

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

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 :

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

Le système étant isolé, $S_e = 0$. On en déduit : $\boxed{S_c = \Delta S_{syst} > 0}$. 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 PCII. Déterminons les variations d'entropie et d'enthalpie massiques pour chaque étape.

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

On en déduit la variation d'entropie totale :

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

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

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

On en déduit l'entropie échangée :

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

Exercice n°9 • Transformations couplées ★★☆

On a : $n = \dfrac{P_0 V_0}{R T_0} = 40$ mmol

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

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

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

Finalement,

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

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

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

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

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

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 :

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

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 ($W = 0$).

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

Ainsi,

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

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,

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

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 :

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

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

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

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

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

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

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

On en déduit :

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

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

4) On a déjà montré que :

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

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

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

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

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

Au bout des N étapes, on aura donc :

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

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