

Corrigé du TD TH3 - Second principe, bilan d'entropie.

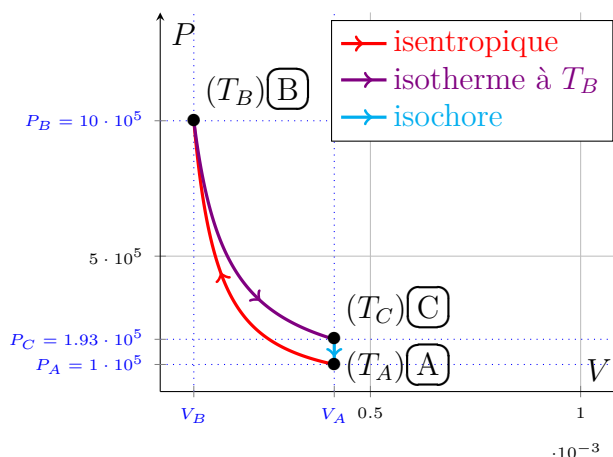
Table des matières

1	Transformation cyclique d'un gaz parfait	1
1.1	Détermination de l'état B et représentation du cycle	1
1.2	Calcul de P_C	2
1.3	Calcul de $\Delta_{BC}S$	2
1.4	Étude de la transformation isochore	3
2	Contact thermique entre deux solides	3
2.1	Température à l'équilibre thermique	3
2.2	Variation d'entropie ou entropie créée	4
2.3	Cas particulier pour lequel $C_1 = C_2 = C$	4
3	Détentes d'un gaz parfait	5
3.1	Transformation par la méthode 1	5
3.2	Transformation par la méthode 2	5
3.3	Transformation par la méthode 3	6
4	Mise en contact d'un gaz avec un thermostat	6
4.1	Entropie créée	6
5	Compression brutale d'un gaz parfait	7
5.1	Paramètre d'état finaux	7
5.2	Calcul du travail et du transfert thermique	7
5.3	Etude entropique	8
6	Bilan entropique dans un calorimètre	8
6.1	Température à l'équilibre	8
6.2	Variation d'entropie ou entropie créée	8

1 Transformation cyclique d'un gaz parfait

1.1 Détermination de l'état B et représentation du cycle

Diagramme (P,V)



La transformation $\boxed{\text{A}}(P_A, V_A, T_A) \xrightarrow{\text{isentropique}} (P_B, V_B, T_B)\boxed{\text{B}}$ est **isentropique**, on peut donc déterminer V_B grâce à la **loi de Laplace**, avec $\gamma = 1,4$ le coefficient adiabatique du gaz :

$$T_A V_A^{\gamma-1} = T_B V_B^{\gamma-1}$$

$$\Rightarrow V_B = V_A \left(\frac{T_A}{T_B} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}} = 414 \cdot \left(\frac{144,4}{278,8} \right)^{\frac{1}{1,4-1}} = 79,9 \text{ cm}^3$$

On peut aussi déterminer P_B grâce à la **loi de Laplace** (on aurait pu aussi utiliser l'équation d'état) :

$$P_A V_A^\gamma = P_B V_B^\gamma \Rightarrow P_B = P_A \left(\frac{V_A}{V_B} \right)^\gamma = 1,00 \cdot \left(\frac{414}{79,9} \right)^\gamma = 10,0 \text{ bar}$$

1.2 Calcul de P_C

La transformation $\boxed{\text{C}}(P_C, V_C, T_C) \xrightarrow{\text{isochore}} (P_A, V_A, T_A)\boxed{\text{A}}$ est **isochore**, on en déduit que $V_C = V_A = 414 \text{ cm}^3$.

La transformation $\boxed{\text{B}}(P_B, V_B, T_B) \xrightarrow{\text{isotherme}} (P_C, V_C, T_C)\boxed{\text{C}}$ est **isotherme**, on en déduit que $T_C = T_B = 278,8 \text{ K}$ et :

$$P_B V_B = P_C V_C \Rightarrow P_C = \frac{P_B V_B}{V_C} = \frac{P_B V_B}{V_A} = \frac{10,0 \cdot 79,9}{414} = 1,93 \text{ bar}$$

1.3 Calcul de $\Delta_{\text{BC}}S$

Pour la transformation $\boxed{\text{B}}(P_B, V_B, T_B) \xrightarrow{\text{isotherme}} (P_C, V_C = V_A, T_C = T_B)\boxed{\text{C}}$, on a :

$$\Delta_{\text{BC}}S = nR \ln \left(\frac{V_C}{V_B} \right) = \frac{P_A V_A}{T_A} \ln \left(\frac{V_A}{V_B} \right)$$

$$\Rightarrow \Delta_{\text{BC}}S = \frac{10^5 \cdot 414 \cdot 10^{-6}}{144,4} \ln \left(\frac{414}{79,9} \right) = 0,47 \text{ J.K}^{-1}$$

1.4 Étude de la transformation isochore

Pour la transformation $\boxed{\text{C}}(P_C, V_A, T_C = T_B) \xrightarrow{\text{isochore}} (P_A, V_A, T_A) \boxed{\text{A}}$, on a :

$$\Delta_{\text{CA}} S = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln \left(\frac{T_A}{T_C} \right) = -0,47 \text{ J.K}^{-1}$$

D'après le premier principe de la thermodynamique :

$$\Delta_{\text{CA}} U = \underbrace{W_{\text{CA}}}_0 + Q_{\text{CA}} \Rightarrow Q_{\text{CA}} = \frac{nR}{\gamma - 1} (T_A - T_C)$$

On en déduit l'entropie échangée lors de cette transformation :

$$S_{e\text{CA}} = \frac{Q_{\text{CA}}}{T_A} = \frac{nR}{\gamma - 1} \left(1 - \frac{T_C}{T_A} \right) = -0,65 \text{ J.K}^{-1}$$

On peut alors évaluer l'entropie créée lors de cette transformation :

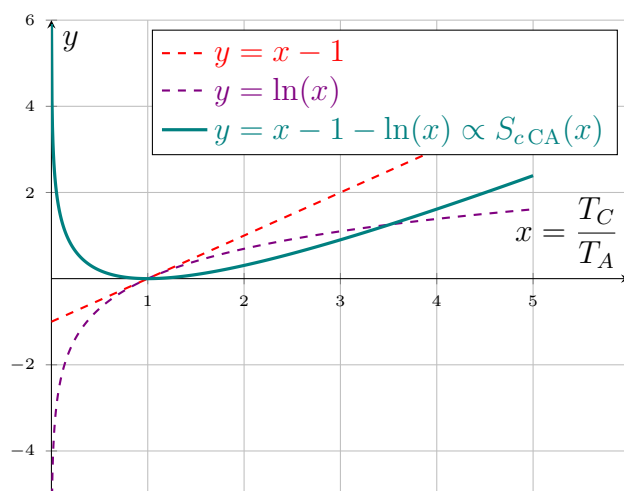
$$S_{c\text{CA}} = \Delta_{\text{CA}} S - S_{e\text{CA}} = 0,18 \text{ J.K}^{-1}$$

En posant $x = \frac{T_C}{T_A}$, on trouve :

$$\begin{aligned} S_{c\text{CA}} &= \Delta_{\text{CA}} S - S_{e\text{CA}} = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln \left(\frac{T_A}{T_C} \right) - \frac{nR}{\gamma - 1} \left(1 - \frac{T_C}{T_A} \right) \\ \Rightarrow S_{c\text{CA}} &= \frac{nR}{\gamma - 1} \left(\ln \left(\frac{1}{x} \right) - (1 - x) \right) = \frac{nR}{\gamma - 1} \underbrace{((x - 1) - \ln(x))}_{\text{toujours positif}} \end{aligned}$$

On remarque que l'entropie créée au cours de cette transformation est toujours strictement positive sauf dans le cas où $T_C = T_A$, ce qui était prévisible car les transferts thermiques avec le thermostat sont sources d'irréversibilité.

Allure de l'entropie créée en fonction de x



2 Contact thermique entre deux solides

2.1 Température à l'équilibre thermique

On note respectivement H_1 et H_2 les enthalpies des solides $\mathcal{S}_1$ et $\mathcal{S}_2$.

La transformation du système constitué par la réunion des deux solides est isobare et adiabatique ($Q_P = 0$), l'application du premier principe donne :

$$\Delta H_1 + \Delta H_2 = Q_P = 0$$

$$\Rightarrow C_1(T_{\text{eq}} - T_1) + C_2(T_{\text{eq}} - T_2) = 0$$

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

2.2 Variation d'entropie ou entropie créée

On note respectivement S_1 et S_2 les entropies des solides $\mathcal{S}_1$ et $\mathcal{S}_2$.

La variation d'entropie du système constitué par la réunion des deux solides est :

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$$

$$\Rightarrow \Delta S = C_1 \ln\left(\frac{T_{\text{eq}}}{T_1}\right) + C_2 \ln\left(\frac{T_{\text{eq}}}{T_2}\right)$$

2.3 Cas particulier pour lequel $C_1 = C_2 = C$

Dans le cas particulier où $C_1 = C_2 = C$, on obtient $T_{\text{eq}} = \frac{T_1 + T_2}{2}$.

La variation d'entropie du système constitué par la réunion des deux solides est alors :

$$\Delta S = C \ln\left(\frac{T_{\text{eq}}^2}{T_1 T_2}\right) = C \ln\left(\frac{(T_1 + T_2)^2}{4 T_1 T_2}\right)$$

En posant $x = \frac{T_2}{T_1}$, on obtient :

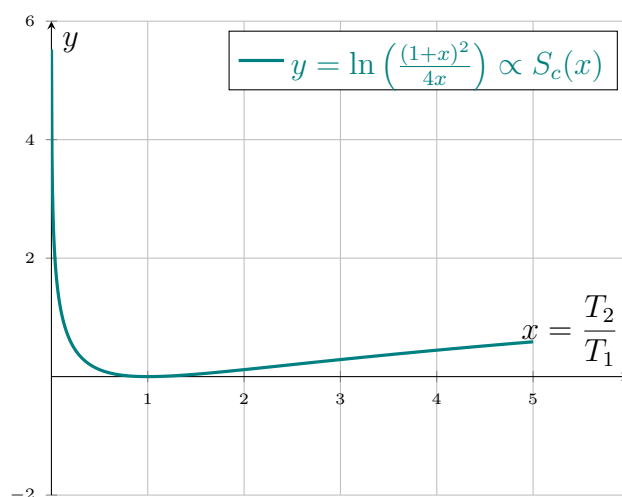
$$\Delta S = C \ln\left(\frac{(T_1 + T_2)^2 / T_1^2}{4 T_1 T_2 / T_1^2}\right) = C \ln\left(\frac{(1+x)^2}{4x}\right) \geq 0$$

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 :

$$S_c = \Delta S - \underbrace{S_e}_0 = \Delta S \geq 0$$

Ce résultat était prévisible car les transferts thermiques entre les deux solides sont sources d'irréversibilité, sauf dans le cas où $T_1 = T_2$...

Allure de l'entropie créée en fonction de x



3 Détentes d'un gaz parfait

3.1 Transformation par la méthode 1

La transformation décrite est **monotherme** (contact thermique avec un thermostat), de plus elle est **lente**, l'équilibre thermique entre le gaz et le thermostat est donc assuré en permanence, la transformation est **donc isotherme** à la température $T_0 = 300 \text{ K}$.

Le travail des forces de pression se calcule sachant que la température T_0 du gaz reste constante :

$$W = -nRT_0 \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = -nRT_0 \ln(2)$$

Le premier principe de la thermodynamique indique que :

$$\underbrace{\Delta U}_0 = W + Q$$

$$\Rightarrow Q = -W = nRT_0 \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = nRT_0 \ln(2)$$

◇ Variation d'entropie :

$$\Delta S = \frac{nR}{\gamma - 1} \underbrace{\ln \left(\frac{T_0}{T_0} \right)}_0 + nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = 1 \cdot 8,314 \cdot \ln(2) = 5,8 \text{ J.K}^{-1}$$

◇ Entropie échangée :

$$S_e = \frac{Q}{T_0} = nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = 5,8 \text{ J.K}^{-1}$$

◇ Entropie créée :

$$S_c = \Delta S - S_e = 0 \text{ J.K}^{-1}$$

L'entropie créée est nulle, comme on pouvait le prévoir car une transformation isotherme est réversible.

3.2 Transformation par la méthode 2

L'état final et l'état initial sont les mêmes que pour la méthode 1, les variations des fonctions d'état sont les mêmes, c'est-à-dire :

$$\Delta S = nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = 5,8 \text{ J.K}^{-1} \quad \text{et} \quad \Delta U = 0 \text{ J}$$

La transformation décrite est **monotherme** (contact thermique avec un thermostat), de plus elle est **brutale et monobare**, l'équilibre thermique entre le gaz et le thermostat n'est donc pas assuré en permanence, la transformation n'est donc **pas isotherme**.

On note P_2 la pression du gaz dans l'état final, qui correspond aussi à la pression extérieure puisqu'à l'état final on est à l'équilibre mécanique du piston.

Le travail des forces de pression se calcule sachant que la pression extérieure $P_{ext} = P_2$ reste constante :

$$W = -P_{ext} \Delta V = -P_2(2V_1 - V_1) = -P_2 V_1$$

Le premier principe de la thermodynamique indique que :

$$\underbrace{\Delta U}_0 = W + Q \quad \Rightarrow \quad Q = -W = P_2 V_1$$

L'équation d'état finale indique que :

$$P_2 \cdot 2V_1 = nRT_0 \Rightarrow Q = P_2 V_1 = \frac{nRT_0}{2}$$

◇ Entropie échangée :

$$S_e = \frac{Q}{T_0} = \frac{nR}{2} = 4,2 \text{ J.K}^{-1}$$

◇ Entropie créée :

$$S_c = \Delta S - S_e = 5,8 - 4,2 = 1,6 \text{ J.K}^{-1}$$

L'entropie créée est positive et non nulle, cette transformation est irréversible.

3.3 Transformation par la méthode 3

L'état final et l'état initial sont les mêmes que pour la méthode 1, les variations des fonctions d'état sont les mêmes, c'est-à-dire :

$$\Delta S = nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = 5,8 \text{ J.K}^{-1} \quad \text{et} \quad \Delta U = 0 \text{ J}$$

La transformation décrite est **monotherme** (contact thermique avec un thermostat), de plus le gaz se diffuse dans la partie vide dont la paroi est rigide, le travail des forces extérieures de pression est donc nul : $W = 0 \text{ J}$.

Le premier principe de la thermodynamique indique que :

$$\underbrace{\Delta U}_0 = W + Q \Rightarrow Q = -W = 0 \text{ J}$$

◇ Entropie échangée : $S_e = \frac{Q}{T_0} = 0 \text{ J.K}^{-1}$

◇ Entropie créée : $S_c = \Delta S - S_e = 5,8 \text{ J.K}^{-1}$

L'entropie créée est positive et non nulle, cette transformation est irréversible.

4 Mise en contact d'un gaz avec un thermostat

4.1 Entropie créée

La transformation décrite est **isochore** (paroi indilatable) et **monotherme** (récipient placé dans un thermostat).

On rappelle que pour n moles d'un GP monoatomique : $C_V = \frac{3}{2}nR$

Le travail des forces extérieures de pression est donc nul (transfo. isochore) : $W = 0 \text{ J}$.

Le premier principe de la thermodynamique indique que :

$$\Delta U = \underbrace{W}_0 + Q \Rightarrow Q = C_V(T_1 - T_0)$$

◇ Entropie échangée :

$$S_e = \frac{Q}{T_1} = C_V \left(1 - \frac{T_0}{T_1} \right) = -1,23 \text{ J.K}^{-1}$$

◇ Variation d'entropie :

$$\Delta S = C_V \ln \left(\frac{T_1}{T_0} \right) + \underbrace{nR \ln \left(\frac{V_0}{V_0} \right)}_0 = -1,18 \text{ J.K}^{-1}$$

◇ Entropie créée :

$$S_c = \Delta S - S_e = -1,18 - (-1,23) = 0,05 \text{ J.K}^{-1}$$

L'entropie créée est positive et non nulle, cette transformation est irréversible.

5 Compression brutale d'un gaz parfait

5.1 Paramètre d'état finaux

On définit un axe (Oz) vertical ascendant.

Dans l'état final, le piston est à l'équilibre, on en déduit :

$$P_1 S = P_0 S + Mg \quad \Leftrightarrow \quad \boxed{P_1 = P_0 + \frac{Mg}{S} = P_0(1+x) = 1,5 \text{ bar}}$$

Si on considère le système {gaz + piston}, au cours de son déplacement élémentaire $dz \vec{u}_z$, il subit le travail élémentaire :

$$\delta W = -P_0 S dz - Mg dz = - \underbrace{\left(P_0 + \frac{Mg}{S}\right)}_{P_{ext}} \underbrace{S dz}_{dV}$$

La prise en compte du travail du poids du piston revient donc à prendre en compte une « pression extérieure équivalente » : $P_{ext} = P_0 + \frac{Mg}{S}$. Nous appellerons tout simplement cette pression, pression extérieure, par la suite.

La transformation est **monotherme**, la température finale est celle du thermostat :

$$\boxed{T_1 = T_0 = 290 \text{ K}}$$

L'équation des gaz parfaits appliquée à chaque état donne :

$$\text{état initial : } P_0 V_0 = nRT_0 \quad (1)$$

$$\text{état final : } P_1 V_1 = nRT_0 \quad (2)$$

Puis (2) et (1) donne :

$$\boxed{V_1 = V_0 \cdot \frac{P_0}{P_1} = \frac{V_0}{1+x} = \frac{nRT_0}{P_0(1+x)} = \frac{0,5 \cdot 8,314 \cdot 290}{10^5 \cdot (1+0,5)} = 8 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}$$

5.2 Calcul du travail et du transfert thermique

◇ Comme la transformation est **monobare**, le travail vaut :

$$W = - P_{ext} \Delta V = - P_0(1+x) \left(\frac{V_0}{1+x} - V_0 \right)$$

$$\Rightarrow W = - P_0(1+x) V_0 \left(\frac{1}{1+x} - \frac{1+x}{1+x} \right)$$

$$\Rightarrow W = - P_0(1+x) V_0 \left(\frac{-x}{1+x} \right)$$

$$\Rightarrow \boxed{W = P_0 V_0 x = nRT_0 x = 602 \text{ J}}$$

◇ Grâce au premier principe, on peut déterminer Q :

$$\underbrace{\Delta U}_0 = W + Q \quad \Rightarrow \quad \boxed{Q = -W = -nRT_0 x = -602 \text{ J}}$$

5.3 Etude entropique

◇ Variation d'entropie :

$$\Delta S = nR \ln \left(\frac{V_1}{V_0} \right) = -nR \ln(1+x) = -1,7 \text{ J.K}^{-1}$$

◇ Entropie échangée :

$$S_e = \frac{Q}{T_0} = -nRx = -2,1 \text{ J.K}^{-1}$$

◇ Entropie créée :

$$S_c = \Delta S - S_e = nR \underbrace{(x - \ln(x+1))}_{\text{toujours positif}} = 0,4 \text{ J.K}^{-1}$$

L'entropie créée est positive et non nulle, cette transformation est irréversible.

6 Bilan entropique dans un calorimètre

6.1 Température à l'équilibre

On note respectivement H_1 et H_2 les enthalpies des masses m_1 et m_2 d'eau.

La transformation du système constitué par la réunion des deux masses d'eau est isobare et adiabatique ($Q_P = 0$), l'application du premier principe donne :

$$\begin{aligned} \Delta H_1 + \Delta H_2 &= Q_P = 0 \\ \Rightarrow m_1 c_e (\theta_f - \theta_1) + m_2 c_e (\theta_f - \theta_2) &= 0 \\ \Rightarrow \theta_f &= \frac{m_1 \theta_1 + m_2 \theta_2}{m_1 + m_2} = 40^\circ \text{C} \end{aligned}$$

6.2 Variation d'entropie ou entropie créée

On note respectivement S_1 et S_2 les entropies des masses m_1 et m_2 d'eau.

La variation d'entropie du système constitué par la réunion des deux masses d'eau est :

$$\begin{aligned} \Delta S &= \Delta S_1 + \Delta S_2 \\ \Rightarrow \Delta S &= m_1 c_e \ln \left(\frac{T_{\text{eq}}}{T_1} \right) + m_2 c_e \ln \left(\frac{T_{\text{eq}}}{T_2} \right) = 28,2 \text{ J.K}^{-1} \end{aligned}$$

◇ Sachant que l'entropie échangée est nulle ($S_e = 0$), l'entropie créée vaut :

$$S_c = \Delta S - S_e = 28,2 \text{ J.K}^{-1}$$

L'entropie créée est positive et non nulle, cette transformation est irréversible.