

THERMODYNAMIQUE
TD5 - Deuxième Principe de la Thermodynamique
Corrigé

Exercice 1 - Calcul de variations d'entropie

1. Calculer les variations d'entropie de 14 g de diazote, considéré comme un gaz parfait, dans les transformations suivantes (en partant du même état initial $T_0 = 298$ K et $P_0 = 1$ atm) :

a) Le volume double de manière isotherme réversible.

La transformation est isotherme réversible donc $\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T} = \frac{\int \delta Q}{T} = \frac{Q}{T}$

or le gaz est parfait donc $\Delta U = 0$ J car la transformation est isotherme.

Donc $Q = -W = - \int -PdV = \int PdV$

$$\Rightarrow \Delta S = \frac{\int PdV}{T} = \frac{1}{T} \int PdV = \frac{1}{T} \int \frac{nRT}{V} dV = \frac{nRT}{T} \int \frac{dV}{V} = \frac{nRT}{T} \int \frac{dV}{V} = nR \int_{V_0}^{2V_0} \frac{dV}{V} = nR \ln \frac{2V_0}{V_0}$$

d'où **$\Delta S = nR \ln 2$**

on peut aussi utiliser $\Delta S = n\bar{c}_v \ln \frac{T_f}{T_i} + nR \ln \frac{V_f}{V_i} = nR \ln \frac{V_f}{V_i} = nR \ln \frac{2V_0}{V_0} \dots$

A.N. $n = \frac{m}{M} = \frac{14}{2 \times 14} = 0,5$ mol

$\Delta S = 0,5 \times 8,314 \times \ln 2 = 2,88 \text{ J.K}^{-1}$

b) Le volume double dans une détente irréversible à 298 K, contre une pression extérieure nulle.

Ce n'est pas dit explicitement mais « détente irréversible à 298 K » signifie « détente irréversible à la température constante de 298 K » donc c'est une détente irréversible isotherme. Donc l'état final est le même qu'au a).

L'entropie étant une fonction d'état, ses variations ne dépendent que de l'état initial et de l'état final du système, donc **$\Delta S_a = \Delta S_b = 2,88 \text{ J.K}^{-1}$**

c) Le volume double de manière adiabatique réversible.

La transformation est adiabatique ($\Rightarrow Q = 0$) réversible ($\Rightarrow$ on peut écrire : $\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T}$)

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

Une transformation adiabatique réversible est isentropique (= entropie constante).

2. Préciser pour chacune de ces transformations la variation d'entropie du milieu extérieur et celle de l'ensemble « gaz + milieu extérieur ». On considère que le milieu extérieur conserve une température constante de 298 K.

L'ensemble « gaz + milieu extérieur » = l'univers. C'est un système isolé donc son entropie ne peut que croître, sauf lors d'une transformation réversible où elle reste constante.

a) Transformation réversible $\Rightarrow \Delta S(\text{gaz} + \text{milieu extérieur}) = 0 \text{ J}$

$$\Delta S(\text{gaz} + \text{milieu extérieur}) = \Delta S(\text{gaz}) + \Delta S(\text{milieu extérieur}) = 0$$

$$\Rightarrow \Delta S(\text{milieu extérieur}) = -\Delta S(\text{gaz}) = -2,88 \text{ J.K}^{-1}$$

b) Le milieu extérieur étant à pression nulle, c'est donc le vide : pas de matière, pas d'entropie $\Rightarrow \Delta S(\text{milieu extérieur}) = 0 \text{ J.K}^{-1}$

$$\Rightarrow \Delta S(\text{gaz} + \text{milieu extérieur}) = \Delta S(\text{gaz}) = 2,88 \text{ J.K}^{-1}$$

c) $Q = 0 \Rightarrow \Delta S(\text{milieu extérieur}) = 0 \text{ J.K}^{-1}$

$$\Rightarrow \Delta S(\text{gaz} + \text{milieu extérieur}) = 0 \text{ J.K}^{-1}$$

Exercice 2 - Mélange de gaz parfaits

Deux réservoirs de même volume $V = 1,1 \text{ L}$ sont reliés par un tuyau de volume négligeable. Un robinet initialement fermé permet d'isoler les deux réservoirs. L'ensemble est isolé thermiquement du milieu extérieur et est mécaniquement indéformable. L'un des réservoirs contient du dihydrogène à la température $T_1 = 20^\circ \text{C}$ sous la pression $P_1 = 1 \text{ atm}$. L'autre est rempli d'hélium à $T_2 = 100^\circ \text{C}$ et $P_2 = 3 \text{ atm}$. Le robinet est ouvert et le système atteint un nouvel état d'équilibre.

1. Calculer le nombre de moles n_1 et n_2 de chaque gaz.

$$n_1 = \frac{P_1 V}{RT_1} = \frac{1,013 \cdot 10^5 \times 1,1 \cdot 10^{-3}}{8,314 \times 293} = 4,57 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n_2 = \frac{P_2 V}{RT_2} = \frac{3 \times 1,013 \cdot 10^5 \times 1,1 \cdot 10^{-3}}{8,314 \times 373} = 10,78 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

2. Quelle est la variation d'énergie interne ΔU de cette transformation ? Calculer la température finale T de l'ensemble des deux gaz.

L'ensemble est isolé thermiquement du milieu extérieur ($\Rightarrow Q = 0 \text{ J}$) et est mécaniquement indéformable ($\Rightarrow W = 0 \text{ J}$).

$$\Delta U = W + Q = 0 + 0 = 0 \text{ J}$$

$$\text{D'autre part } \Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = n_1 \bar{c}_{V1} (T - T_1) + n_2 \bar{c}_{V2} (T - T_2) = 0$$

$$\Rightarrow (n_1 \bar{c}_{V1} + n_2 \bar{c}_{V2}) T - n_1 \bar{c}_{V1} T_1 - n_2 \bar{c}_{V2} T_2 = 0$$

$$\Rightarrow T = \frac{n_1 \bar{c}_{V1} T_1 + n_2 \bar{c}_{V2} T_2}{n_1 \bar{c}_{V1} + n_2 \bar{c}_{V2}}$$

$$\text{Gaz 1 : dihydrogène : gaz diatomique } \Rightarrow \bar{c}_{V1} = \frac{5}{2} R$$

$$\text{Gaz 2 : hélium : gaz monoatomique } \Rightarrow \bar{c}_{V2} = \frac{3}{2} R$$

$$\Rightarrow \text{en simplifiant par } \frac{1}{2} R : T = \frac{0,0457 \times 5 \times 293 + 0,1078 \times 3 \times 373}{0,0457 \times 5 + 0,1078 \times 3}$$

Ce calcul a pour défaut de propager les arrondis faits sur n_1 et n_2 . On trouve **$T = 339,88 \text{ K}$**

Si on reprend les expressions de n_1 et n_2 du 1., on trouve :

$$T = \frac{\frac{P_1 V}{RT_1} 5 T_1 + \frac{P_2 V}{RT_2} 3 T_2}{\frac{P_1 V}{RT_1} 5 + \frac{P_2 V}{RT_2} 3} = \frac{5P_1 + 3P_2}{\frac{5P_1}{T_1} + \frac{3P_2}{T_2}} = \frac{5 \times 1 + 3 \times 3}{\frac{5 \times 1}{293} + \frac{3 \times 3}{373}} = \frac{14}{0,04} = \mathbf{339,86 \text{ K}} \text{ (pas très différent..)} \quad T = \mathbf{67^\circ \text{C}}$$

3. Calculer la variation d'entropie totale ΔS de cette transformation.

$$\Delta S_1 = n_1 \bar{c}_{V1} \ln \frac{T}{T_1} + n_1 R \ln \frac{2V}{V} = n_1 R \left(\frac{5}{2} \ln \frac{T}{T_1} + \ln 2 \right) = \mathbf{0,405 \text{ J.K}^{-1}}$$

$$\Delta S_2 = n_2 \bar{c}_{V2} \ln \frac{T}{T_2} + n_2 R \ln \frac{2V}{V} = n_2 R \left(\frac{3}{2} \ln \frac{T}{T_2} + \ln 2 \right) = \mathbf{0,496 \text{ J.K}^{-1}}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \mathbf{0,901 \text{ J.K}^{-1}}$$

Donnée : $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

Exercice 3 - Entropie et changement d'état

Calculer la variation d'entropie de $M = 30 \text{ g}$ d'eau, dont la température initiale vaut $T_1 = -40^\circ\text{C}$ et la température finale $T_5 = 100^\circ\text{C}$ (phase gazeuse). L'opération s'effectue de façon réversible sous la pression atmosphérique constante.

Données :

Capacité thermique massique de la glace : $c_G = 2,1 \text{ J.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$;

Capacité thermique massique de l'eau liquide : $c_L = 4,18 \text{ J.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$;

Capacité thermique massique de la vapeur d'eau : $c_V = 2,0 \text{ J.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$;

Enthalpie de fusion de la glace : $\Delta H_F = 334,4 \text{ J.g}^{-1}$;

Enthalpie de vaporisation de l'eau : $\Delta H_V = 2240 \text{ J.g}^{-1}$.

Il y a 4 transformations réversibles à considérer :

1. Le chauffage de la glace de $T_1 = -40^\circ\text{C}$ à $T_2 = 0^\circ\text{C}$
2. La fonte de la glace à $T_2 = T_3 = 0^\circ\text{C}$
3. Le chauffage de la glace fondue = eau liquide de $T_3 = 0^\circ\text{C}$ à $T_4 = 100^\circ\text{C}$
4. L'entière vaporisation de l'eau liquide à $T_4 = T_5 = 100^\circ\text{C}$

Notons que ΔH_V , l'enthalpie de vaporisation de l'eau, n'est pas utilisée car la vapeur n'est pas chauffée au-dessus de 100°C .

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4$$

$$\Delta S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q_1}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{Mc_G dT}{T} = Mc_G \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = Mc_G \ln \frac{T_2}{T_1} = 30 \times 2,1 \times \ln \frac{273}{273 - 40} = 9,95 \text{ J.K}^{-1}$$

$$\Delta S_2 = \int_2^3 \frac{\delta Q_2}{T} = \frac{Q_2}{T_2} = \frac{M\Delta H_F}{T_2} = \frac{30 \times 334,4}{273} = 36,7 \text{ J.K}^{-1}$$

$$\Delta S_3 = \int_3^4 \frac{\delta Q_3}{T} = \int_{T_3}^{T_4} \frac{Mc_L dT}{T} = Mc_L \int_{T_3}^{T_4} \frac{dT}{T} = Mc_L \ln \frac{T_4}{T_3} = 30 \times 4,18 \times \ln \frac{373}{273 + 100} = 39,1 \text{ J.K}^{-1}$$

$$\Delta S_4 = \int_4^5 \frac{\delta Q_4}{T} = \frac{Q_5}{T_4} = \frac{M\Delta H_V}{T_4} = \frac{30 \times 2240}{373} = 180,2 \text{ J.K}^{-1}$$

$$\Rightarrow \Delta S = 265,9 \text{ J.K}^{-1}$$

Exercice 4 - Diagramme entropique

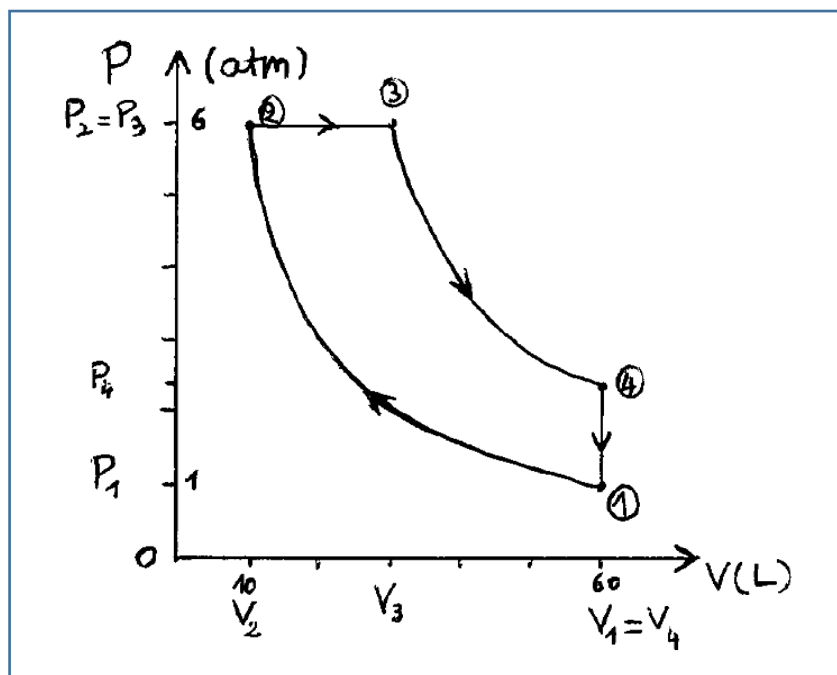
De l'air (gaz supposé parfait) occupe initialement un volume $V_1 = 60 \text{ L}$ à la température $T_1 = 300 \text{ K}$ sous la pression $P_1 = 1 \text{ atm}$. Le gaz subit une compression isotherme jusqu'à la pression $P_2 = 6P_1$, puis est chauffé de façon réversible à pression constante jusqu'à la température T_3 . Son volume à la fin de l'échauffement est $V_3 = V_1/2$. L'air subit ensuite une détente adiabatique réversible jusqu'au volume initial V_1 , et est enfin ramené à l'état initial par une transformation isochore. On suppose que pour l'air γ vaut 1,4 et que toutes les transformations sont réversibles.

1. Calculer P et V pour tous les états.

Je calcule aussi les températures, elles serviront à la question 4.

Etat 1	Etat 2	Etat 3	Etat 4
$P_1 = 1 \text{ atm}$	$P_2 = 6P_1 = 6 \text{ atm}$	$P_2 = P_3 = 6 \text{ atm}$	$P_4 = P_3 \left(\frac{V_3}{V_4}\right)^\gamma = 6P_1 \left(\frac{V_1}{2V_1}\right)^\gamma = 2,27 \text{ atm}$
$V_1 = 60 \text{ L}$	$V_2 = V_1/6 = 10 \text{ L}$	$V_3 = V_1/2 = 30 \text{ L}$	$V_4 = V_1 = 60 \text{ L}$
$T_1 = 300 \text{ K}$	$T_2 = T_1 = 300 \text{ K}$	$T_3 = T_2 \times V_3/V_2 = 900 \text{ K}$	$T_4 = T_1 \times P_4/P_1 = T_1 \times 6 \left(\frac{1}{2}\right)^\gamma = 682 \text{ K}$

2. Représenter précisément le cycle de transformations dans le diagramme de Clapeyron.



3. Comment varie la température d'un gaz parfait en fonction de son entropie lors de transformations isobares ou isochores ?

Extrait du cours :

Équation de la courbe **isochore** dans le diagramme entropique :

$$dS = n\bar{c}_v \frac{dT}{T} + \frac{nR}{V} dV \text{ devient } dS = n\bar{c}_v \frac{dT}{T} \Rightarrow \int_{S_0}^S dS = \int_{T_0}^T n\bar{c}_v \frac{dT}{T}$$

$$\Rightarrow S - S_0 = n\bar{c}_v \ln \frac{T}{T_0}$$

$$\Rightarrow T = T_0 \exp\left(\frac{S-S_0}{n\bar{c}_v}\right)$$

De même on déduit de $dS = \frac{dH}{T} - \frac{V}{T} dP = n\bar{c}_p \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P}$ l'équation de la courbe **isobare**:

$$T = T_0 \exp\left(\frac{S-S_0}{n\bar{c}_p}\right)$$

Donc la température d'un gaz parfait varie de façon exponentielle en fonction de l'entropie.

4. Représenter le cycle dans un diagramme entropique (T, S) en précisant les caractéristiques des états intermédiaires. On prendra comme origine des entropies celle du gaz à l'état initial ($S_1 = 0$).

$$S_2 - S_1 = S_2 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{PdV}{T} \text{ car la transformation est isotherme donc } dU = \delta Q + \delta W = 0 \text{ donc}$$

$$\delta Q = -\delta W = PdV$$

$$\Rightarrow S_2 = nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1 V_1}{T_1} \ln \frac{1}{6} = \frac{1,013 \cdot 10^5 \times 60 \cdot 10^{-3}}{300} \ln \frac{1}{6} = -36,3 \text{ J.K}^{-1}$$

$$S_3 - S_2 = \int_2^3 \frac{\delta Q}{T} = \int_{T_2}^{T_3} \frac{n\bar{c}_p dT}{T} = \frac{P_1 V_1}{RT_1} \frac{R\gamma}{\gamma-1} \ln \frac{T_3}{T_2}$$

$$\Rightarrow S_3 = S_2 + \frac{P_1 V_1}{T_1} \frac{\gamma}{\gamma-1} \ln 3 = \frac{P_1 V_1}{T_1} (-\ln 6 + \frac{\gamma}{\gamma-1} \ln 3) = \frac{1,013 \cdot 10^5 \times 60 \cdot 10^{-3}}{300} (-\ln 6 + \frac{1,4}{1,4-1} \ln 3) = 41,6 \text{ J.K}^{-1}$$

$S_4 = S_3$ car la transformation est adiabatique et réversible.

