

Second Principe

Tester le cours

Enoncer le deuxième principe.	<p>Il existe une fonction d'état extensive appelée entropie et notée S qui vérifie les propriétés suivantes :</p> <ul style="list-style-type: none"> ◇ lors de la transformation d'un système isolé, l'entropie augmente ($dS \geq 0$). Elle est constante si la transformation est réversible ($dS = 0$). ◇ lors de la transformation d'un système fermé, on a $dS = \delta S_e + \delta S_c$ avec $\delta S_e = \delta Q/T_{ext}$ entropie élémentaire échangée et $\delta S_c \geq 0$, entropie élémentaire créée. Et $\delta S_c = 0$ si la transformation est réversible.
Quelle est l'unité de l'entropie ?	$J \cdot K^{-1}$.
Quelle relation vérifie un gaz parfait qui subit une transformation adiabatique et réversible ?	La loi de Laplace.
Enoncer le troisième principe.	L'entropie d'un corps pur est nulle au zéro absolu.
Quelle est la variation d'entropie d'une phase condensée ?	$\Delta S = mc \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right)$.
Donner la définition d'un thermostat en terme de capacité thermique.	C'est un système de capacité thermique infinie n'échangeant que du transfert thermique avec le système d'étude (donc pas de travail).
Que vaut l'entropie de changement d'état de corps pur ?	$\Delta_{\text{chgt}} S = L_{\text{chgt}}/T_{\text{chgt}}$.
Enoncer les lois de Laplace	<p>Transformation adiabatique et réversible d'un gaz parfait ($\gamma = \text{cste}$) :</p> $PV^\gamma = \text{cste}$ $T^\gamma P^{1-\gamma} = \text{cste}$ $TV^{\gamma-1} = \text{cste}$
Entropie d'un gaz parfait	$S(T, P) = \frac{nR}{\gamma-1} \ln \left(\frac{T^\gamma P^{1-\gamma}}{T_0^\gamma P_0^{1-\gamma}} \right) + S(T_0, P_0).$ $S(T, V) = \frac{nR}{\gamma-1} \ln \left(\frac{TV^{\gamma-1}}{T_0 V_0^{\gamma-1}} \right) + S(T_0, V_0).$ $S(P, V) = \frac{nR}{\gamma-1} \ln \left(\frac{PV^\gamma}{P_0 V_0^\gamma} \right) + S(P_0, V_0).$

Tester les Bases

TLB_{MtE} 1 Entropie

Calculer la variation d'entropie entre un état initial ($T_i = 50\text{ °C}$) et un état final ($T_f = 100\text{ °C}$) pour une transformation d'une mole de gaz parfait monoatomique :

1. si la transformation est isochore ;
2. si la transformation est isobare.

TLB_{MtE} 2 Casserole

Une casserole de capacité thermique négligeable contient une masse m d'eau dont la capacité thermique massique est notée c . La température initiale est notée T_0 . On dépose cette casserole sur une très grande pierre préalablement chauffée par un feu de bois et dont la température est $T_1 < 373\text{ K}$. On attend assez longtemps pour qu'un nouvel état d'équilibre thermodynamique s'établisse.

1. Quelles hypothèses peut-on faire sur l'évolution de la température de la pierre. Quelle rôle joue-t-elle ?
2. Calculer la variation d'entropie de la masse d'eau.
3. Calculer l'entropie échangée par la masse d'eau. En déduire l'entropie créée. Montrer que quelle que soit la température T_0 (différente de T_1), la transformation sera toujours irréversible.

Exercices incontournables

Ex 1 Etude d'un cycle

Un gaz parfait de quantité de matière constante et caractérisé par un rapport $\gamma = \frac{C_p}{C_v} = 1.4$ parcourt un cycle constitué des transformations suivantes :

- ◇ AB isentropique,
- ◇ BC isotherme réversible,
- ◇ CA isochore, monotherme (température extérieure T_A) et quasistatique.

On donne $P_A = 1.0\text{ bar}$, $V_A = 500\text{ cm}^3$, $T_A = 300\text{ K}$, $T_B = 100\text{ K}$.

1. Calculer P_B , V_B et P_C .
2. Calculer les variations d'entropie ΔS_{BC} , ΔS_{CA} ainsi que l'entropie créée S_{cCA} au cours de la transformation CA .

Ex 2 Variation d'entropie d'un thermostat

On considère une phase condensée incompressible et indilatable, de masse m et de capacité thermique massique c évoluant d'un état initial où sa température est notée T_1 à un état final où sa température est notée T_2 .

1. Exprimer T_2 en fonction des données et du transfert thermique Q reçu par le système défini par la phase condensée.

TLB_{MtE} 3 Entropie d'un gaz en variables P, V

1. Exprimer la fonction d'état entropie du gaz parfait en fonction des variables P, V à une constante près.
2. En déduire la variation d'entropie d'une mole de gaz parfait lorsqu'elle subit :
 - ◇ une transformation adiabatique réversible,
 - ◇ une transformation isotherme de $P_0 = 1\text{ bar}$, $V_0 = 22,4\text{ L}$ à $P_1 = 5\text{ bar}$.

TLB_{MtE} 4 Atteinte d'un équilibre thermique

Deux solides de même masse m , de même chaleur massique c supposée constante et de températures initiales T_1 et T_2 respectivement sont placés dans une enceinte adiabatique, où ils sont mis en contact et évoluent à pression extérieure constante.

1. Calculer la température finale T_f correspondant à l'équilibre.
2. Déterminer la variation d'entropie ΔS de l'ensemble. Quel est le signe de ΔS ?

2. Exprimer la variation d'entropie de la phase condensée au cours de cette transformation en fonction de Q , T_1 , m et c .

3. On se place dans le cas où la phase condensée est de grande dimension, soit $m \rightarrow \infty$. Que deviennent alors la température finale et la variation d'entropie du système ? Que modélise alors ce système ?
On rappelle que $\ln(1+x) \simeq x$ pour $|x| \ll 1$.

Ex 3 Fonte de glace

Dans un récipient parfaitement calorifugé, on met un morceau de glace à la température de 0 °C dans un kilogramme d'eau initialement à la température 20 °C .

1. Déterminer la masse minimale de glace nécessaire pour que l'eau soit à la température de 0 °C à l'état final.
2. Calculer dans ce cas ΔS_{eau} la variation d'entropie de l'eau initialement à l'état liquide.
3. Calculer dans ce cas ΔS_{glace} la variation d'entropie de l'eau initialement sous forme de glace.
4. En déduire le bilan d'entropie. Conclusion.
 $\Delta_{\text{fus}}h = 336\text{ kJ/kg}$ et $c = 4,2\text{ kJK}^{-1}\text{kg}^{-1}$

Ex 4 Enceinte à deux compartiments

On considère une enceinte séparée en deux compartiments par un piston mobile imperméable à la chaleur. Deux gaz parfaits monoatomiques identiques de même état initial (P_0, V_0, T_0) occupent dans une même quantité n les deux compartiments. Un thermostat permet d'amener le compartiment 1 à la température T_1 pendant qu'un second thermostat maintient le compartiment 2 à température constante.

1. Exprimer les volumes des deux compartiments dans l'état final V_1 et V_2 en fonction de V_0, T_0 et T_1 . Exprimer de même les pressions finales P_1 et P_2 .
2. Effectuer un bilan énergétique complet de chaque élément du système.
3. Effectuer de même un bilan entropique complet.
4. Déterminer l'entropie créée et l'entropie échangée au niveau des contacts thermiques. Préciser les sources d'irréversibilité.

On prendra $n = 1$ mol, $T_0 = 298$ K et $T_1 = 348$ K.

Ex 5 Entropie de mélange

Un récipient adiabatique est séparé en deux compartiments de même volume V . Initialement le compartiment de gauche est occupé par une quantité n de diazote et le compartiment de droite par la même quantité de dioxygène, les pressions et températures des deux gaz étant égales à P_0 et T_0 . On suppose les gaz parfaits.

On enlève la cloison et on laisse l'équilibre s'établir.

1. Déterminer la pression et la température du mélange obtenu.
2. Déterminer l'entropie créée lors de l'opération.
3. Par un procédé non décrit ici, on tente de séparer à nouveau les gaz pour retrouver l'état initial. Sachant que cette opération est monotherme (les échanges thermiques ne se font qu'avec le milieu extérieur assimilé à une source de température T_0), déterminer le travail minimal nécessaire pour réaliser cette séparation.

AN : $n = 1$ mol et $T_0 = 300$ K.

Ex 6 Chauffage sur une plaque électrique

Étudions le chauffage de $T_1 = 300$ K à $T_2 = 350$ K d'une masse $m = 1$ kg d'eau liquide, de capacité thermique $c = 4,18$ J · g⁻¹ · K⁻¹, posée sur une plaque électrique à la température $T_p = 1000$ K.

1. Déterminer la variation d'entropie de l'eau
2. Déterminer l'entropie échangée.
3. Déterminer l'entropie créée lors de ce chauffage.

On considère que l'échauffement de la masse d'eau est monobare. La masse d'eau est en contact avec un thermostat à la température T_p . L'ensemble {eau+thermostat} étant isolé thermiquement de l'extérieur. La température de l'eau est bien définie au début et à la fin de l'expérience, mais inconnue dans les états

intermédiaires.

Ex 7 Transformation monobare

Un récipient muni d'un piston mobile de masse négligeable pouvant se déplacer sans frottement contient du gaz occupant initialement un volume $V_1 = 10,0$ L à la température $T_1 = 373$ K. Les parois du récipient ainsi que le piston sont calorifugés. La pression qui s'exerce sur le piston vaut initialement $P_1 = 1,00 \cdot 10^6$ Pa.

1. Calculer la quantité de matière n de gaz contenue dans le récipient.
2. La contrainte qui maintient le piston en équilibre est supprimée de sorte que la pression qui s'exerce tombe brutalement à la valeur $P_0 = 1,00 \cdot 10^5$ Pa correspondant à la pression atmosphérique du lieu. Le gaz évolue vers un nouvel état d'équilibre caractérisé par les valeurs respectives T_2 et V_2 de température et de volume.
 - 2.1. Calculer T_2 et V_2 pour une capacité thermique molaire à volume constant égale à $C_{vm} = \frac{5R}{2}$.
 - 2.2. Calculer la variation d'entropie ΔS du gaz.
 - 2.3. Calculer l'entropie créée S_c au cours de la transformation. Quelle est la cause de l'irréversibilité ?

Ex 8 Compresseur à deux étages

1. Pour comprimer un gaz parfait de façon monotherme, on opère en pratique en deux temps :

- ◇ compression rapide (adiabatique mais réversible) depuis l'état (P_0, T_0) jusqu'à l'état (P_1, T_1)
- ◇ refroidissement isobare de T_1 à T_0 .

En supposant que les échanges de chaleur se font uniquement avec l'air ambiant à la température T_0 , quelles sont, pour une mole de gaz parfait, la variation d'entropie du gaz et la création d'entropie ? Application numérique : $P_0 = 1$ atm, $P_1 = 25$ atm, $T_0 = 290$ K et $\gamma = 1,4$.

2. Pour réduire l'irréversibilité de l'opération et la création d'entropie correspondante, on propose d'utiliser un compresseur à deux étages réalisant la suite d'opérations suivante :

- ◇ compression adiabatique et réversible de (P_0, T_0) à (P_1, T_1)
- ◇ refroidissement de T_1 à T_0
- ◇ compression adiabatique et réversible de (P_1, T_0) à (P_2, T_2)
- ◇ refroidissement isobare jusqu'à T_0 .

Calculer à nouveau, pour une mole de gaz parfait, la variation d'entropie du gaz et la création d'entropie, en fonction de P_1 pour $P_2 = 25$ atm et avec les données précédentes. Comment faut-il choisir P_1 pour minimiser la création d'entropie ? Comparer les travaux fournis par les compresseurs dans les cas 1 et 2. Généraliser les résultats au cas d'un compresseur à n étages.

Ex 9 Effet Joule

Un conducteur ohmique de résistance $R = 20 \Omega$ parcouru par un courant d'intensité constante $I = 10.0 \text{ A}$ est plongé dans une masse $m_e = 500 \text{ g}$ d'eau pendant un intervalle de temps $\Delta t = 30.0 \text{ s}$. On note Σ le système constitué par la réunion de l'eau et du conducteur ohmique. On donne la masse du conducteur $m_c = 200 \text{ g}$, la capacité thermique massique du conducteur $c_c = 0.385 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$, la capacité thermique massique de l'eau $c_e = 4.19 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$.

1. La température de l'ensemble est maintenue constante à $T_0 = 290 \text{ K}$ par contact avec un thermostat. Calculer la variation d'entropie de Σ ainsi que l'entropie créée.

2. Partant d'une température $T_0 = 290 \text{ K}$, on plonge le système Σ dans un calorimètre aux parois athermanes et de capacité calorifique négligeable.

2.1. Calculer la température finale du système Σ .

2.2. Calculer la variation d'entropie de Σ ainsi que l'entropie créée.

Exercices pour s'entraîner et/ou pour aller plus loin

Ex 10 Gaz de Van der Waals

Un gaz de Van der Waals (C_{Vm} constante) obéit à

◊ une équation d'état : $(P + \frac{n^2 a}{V^2})(V - nb) = nRT$

◊ une énergie interne : $dU = nC_{Vm} dT + \frac{n^2 a}{V^2} dV$

1. Trouver l'entropie d'un gaz de Van der Waals.
2. Calculer sa variation d'énergie interne dans une détente de Joule-Gay-Lussac (système considéré isolé) l'amenant de T_0 à T_F et de V_0 à $2V_0$.

Ex 11 Détente d'une vapeur d'eau

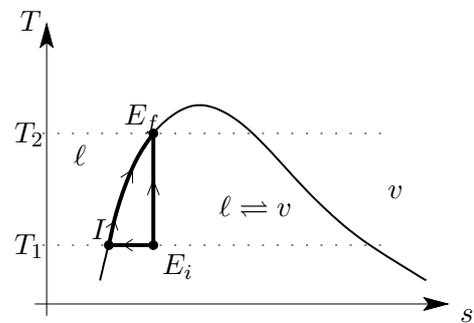
On fait subir une compression adiabatique réversible à de la vapeur d'eau dans un cylindre fermé par un piston mobile.

Dans le diagramme entropique (T, s) de la figure, l'évolution $E_i \rightarrow E_f$ est représentée par un segment vertical. L'état initial E_i correspond à un état d'équilibre liquide vapeur à la température $T_1 = 373 \text{ K}$ (à la pression $P_1 = f(T_1) = 1 \text{ bar}$). L'état final E_f correspond à un liquide saturant ($x_{v2} = 0$) à la température $T_2 = 485 \text{ K}$ (à la pression $P_2 = f(T_2) = 20 \text{ bar}$).

1. Calculer le titre en vapeur x_{v1} dans l'état initial dans

les deux cas suivants :

1.1. on dispose des tables thermodynamiques complètes ci-dessous :



1.2. on ne dispose cette fois que de l'enthalpie massique de vaporisation à $T_1 = 373 \text{ K}$: $\ell_1 = 2258 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ et de la capacité thermique massique de l'eau liquide $c = 4,18 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ (supposée indépendante de la température); on envisagera dans ce cas le chemin $E_i I E_f$ indiqué sur le diagramme entropique ci-dessous :

2. A partir des données du premier cas (tables thermodynamiques), déterminer l'enthalpie massique h_i dans l'état initial E_i .

		Liquide juste saturé $x_v = 0$			Vapeur saturante sèche $x_v = 1$		
T	P	v_ℓ	h_ℓ	s_ℓ	v_v	h_v	s_v
K	bar	$\text{m}^{-3} \cdot \text{kg}^{-1}$	$\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$	$\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$	$\text{m}^{-3} \cdot \text{kg}^{-1}$	$\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$	$\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$
485	20	$1,18 \cdot 10^{-3}$	909	2,45	0,0998	2801	6,35
373	1	$1,04 \cdot 10^{-3}$	418	1,30	1,70	2676	7,36