□ Exercice 25.1. Bilan entropique ★ (2nd Principe)

On peut considérer le lac comme un thermostat. Dans l'état final, le fer est à la même température que le lac. La variation d'entropie du fer est :

$$\Delta S_{fer} = mc_{fer} \ln \frac{T_{lac}}{T_0} = -10,6 \cdot 10^6 \text{ J.K}^{-1}$$

L'entropie échangée est :

$$S_{\text{éch}} = \frac{Q}{T_{\text{lac}}} = mc_{\text{fer}} \frac{(T_{\text{lac}} - T_0)}{T_{\text{lac}}} = -19,9 \cdot 10^6 \text{ J} \cdot \text{ K}^{-1}$$

L'entropie créée est donc :

$$\boxed{S_{\text{créée}} = \Delta S_{\text{fer}} - S_{\text{éch}} = 9.10^6 \text{ J}.K^{-1} > 0}$$

La transformation est irréversible. Cette création d'entropie est due la mise en contact de deux corps à températures différentes. La température de l'ensemble est inhomogène, il y a donc un transfert thermique du morceau de fer vers le lac, ce phénomène est irréversible donc crée de l'entropie.

□ Exercice 25.2. Thermalisation entre deux corps ★ (1er et 2nd principes)

1. Le système cesse d'évoluer lorsque les deux corps ont la même température T_f, car, tant qu'il en est autrement, l'échange thermique a lieu.
L'ensemble étant isolé et en évolution isobare, la variation d'enthalpie est nulle :

$$\Delta H = Q = 0$$

Or H est une fonction d'état extensive donc :

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_1 = C\left[(T_f - T_1) + (T_f - T_2)\right]$$

Finalement :

$$\boxed{T_f = \frac{T_1 + T_2}{2}}$$

2. $S_1(T_f) - S_1(T_1) = C \ln\left(\frac{T_f}{T_1}\right)$ et $S_2(T_f) - S_2(T_2) = C \ln\left(\frac{T_f}{T_2}\right)$ donc au total :

$$\boxed{\Delta S = C \ln\left(\frac{T_f^2}{T_1 T_2}\right)}$$

3. On note :

$$\Delta T = T_1 - T_f = T_f - T_2$$

d'où :

$$\Delta S = C \ln\left(\frac{T_f^2}{T_f^2 - \Delta T^2}\right)$$

donc :

$$\boxed{\Delta S \geq 0}$$

la nullité étant réservé au cas de corps initialement à la même température. L'entropie augmente donc pour un système isolé ce qui est en accord avec le second principe de la thermodynamique.

□ Exercice 25.3. Détente d'un gaz parfait ★ (Laplace)

1. Pour un gpm, $C_{Vm} = \frac{3}{2}RT$ et $C_{Pm} = \frac{5}{2}RT$. D'après la définition de γ :

$$\boxed{\gamma = \frac{C_{Pm}}{C_{Vm}} = \frac{5}{3}}$$

2. La transformation est isentropique et il s'agit d'un gaz parfait donc on peut utiliser la loi de Laplace. On prend ici la relation température-pression :

$$\boxed{T_f = T_i \times \left(\frac{P_i}{P_f}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = T_i \times 10^{-0,4} = 99,5 \text{ K}}$$

À cette température, l'hélium est encore gazeux donc le résultat n'est pas absurde. Si on avait trouvé une valeur correspondant à un état liquide, l'étude aurait dû être reprise. Les éléments utiles seront détaillés dans la leçon 5 .

3. D'après la relation de Mayer, $\gamma \geq 1$ donc l'exposant $\frac{1-\gamma}{\gamma}$ exprimé Q2 est négatif. Il y a donc bien diminution de la température lors d'une détente isentropique d'un gp.

□ Exercice 25.4. Mise à l'équilibre ★★ (GP, 1er et 2nd principes)

1. Le système considéré contient : les gaz à l'intérieur des deux compartiments, l'enceinte et le piston.
   — Gaz (1) : état initial (P_1, V, T), état final (P', V_1', T').
   — Gaz (2) : état initial (P_2, V, T), état final (P', V_2', T').

   Le nombre de moles dans le compartiment de droite est $\boxed{n_2 = 2n_1}$, puisque les volumes et températures sont égaux et que $\boxed{P_2 = 2P_1}$.
   La paroi étant diathermane, la température finale est la même dans les deux compartiments. La cloison étant mobile, la pression finale est la même pour les deux gaz.
   On applique le premier principe pour déterminer l'état final :

$$\Delta U_1 + \Delta U_2 + \Delta U_{\text{enceinte}} + \Delta U_{\text{cloison}} + \Delta Ec_{\text{cloison}} \approx \Delta U_1 + \Delta U_2 = W + Q$$

   Le système est isolé thermiquement et l'enceinte est indéformable donc :

$$\Delta U_1 + \Delta U_2 = 0 \Rightarrow \frac{n_1 R}{\gamma - 1}(T' - T) + \frac{2n_1 R}{\gamma - 1}(T' - T) = 0$$

   d'où :

$$\boxed{T' = T}$$

   Pour déterminer les pressions et les volumes, on utilise l'équation d'état du gaz parfait et l'invariance du volume total, égal à $2V$.
   À l'état final :

$$P'V_1' = n_1 RT \text{ et } P'V_2' = n_2 RT$$

   En calculant le rapport des deux expressions :

$$\frac{V_2'}{V_1'} = \frac{n_2}{n_1} = 2$$

   Sachant que $V_1' + V_2' = V$, on en déduit :

$$V_1' = \frac{2V}{3} \text{ et } V_2' = \frac{4V}{3}$$

   Enfin, les équations d'état donnent :

$$\boxed{P' = \frac{P_1 + P_2}{2} = 1,5\text{bar}}$$

2. Puisque l'évolution est adiabatique, l'entropie échangée est nulle et l'entropie créée est égale à la variation d'entropie totale des gaz que l'on peut calculer en utilisant l'expression de l'entropie molaire d'un gaz parfait en fonction des variables (T, V) :

$$\boxed{S_{\text{créée}} = \Delta S_T = n_1 R \ln\frac{V_1'}{V} + n_2 R \ln\frac{V_2'}{V} = 5,66 10^{-2} J.K^{-1}}$$

L'entropie créée est strictement positive ce qui prouve que la transformation est irréversible.

□ Exercice 25.5. Compression quasi-statique ou non ★★ (1^er principe, Laplace)

1. Le système Σ considéré est constitué du gaz. A l'état initial, le gaz est à la pression P_0, température T_0, volume $V_0 = hs$.
À l'état final, le gaz est à la pression P_1, température T_1, volume $V_1 = h_1 s$. Le piston ayant une masse m_0 et n'étant pas surmonté par un gaz :

$$\boxed{P_0 = \frac{m_0 g}{s} \text{ et } P_1 = \frac{3m_0 g}{s}}$$

(on rappelle que pour déterminer les pressions, il suffit d'écrire l'équilibre mécanique du piston).
La transformation est adiabatique réversible (quasi-statique sans frottements), donc on peut appliquer la loi de Laplace au gaz parfait contenu dans le cylindre :

$$P_0 V_0^\gamma = P_1 V_1^\gamma$$

d'où :

$$\boxed{h_1 = h\left(\frac{1}{3}\right)^{\frac{1}{\gamma}} = 4,6 \text{ cm}}$$

Pour obtenir la température, on applique aussi une des loi de Laplace :

$$P_0^{1-\gamma} T_0^\gamma = P_1^{1-\gamma} T_1^\gamma$$

d'où :

$$\boxed{T_1 = T_0 3^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = 374 K}$$

2. On étudie le même système. L'état initial est le même que précédemment et dans l'état final, le gaz est à la pression P_2, son volume est V_2 et sa température T_2. Puisque la masse totale déposée est la même, la pression finale P_2 est égale à P_1. D'autre part, la masse est posée dès le début de l'évolution, donc la pression extérieure exercée sur le gaz est constante et égale à P_1.
On applique le premier principe au système Σ :

$$\Delta U_{gaz} = W + Q$$

La transformation est adiabatique donc :

$$Q = 0$$

La pression extérieure est constante donc :

$$W = P_1 (V_0 - V_2)$$

On obtient alors :

$$\Delta U_{gaz} = \frac{nR}{\gamma - 1}(T_2 - T_0) = P_1 (V_0 - V_2)$$

Or :

$$nRT_0 = P_0 V_0 \text{ et } nRT_2 = P_1 V_2$$

d'où :

$$\boxed{T_2 = \frac{3(\gamma - 1) + 1}{\gamma} T_0 = 429 \text{ K et } h_2 = 5,2 \text{ cm}}$$

Exercice 25.6. Effet joule et entropie ★★ (1^{er} et 2^{nd} principes)

1. Puisque l'eau et la résistance formant le système Σ sont complètement décrits par leur température, les fonctions d'état U, H et S ne dépendent que de T, donc ces fonctions restent constantes pendant la transformation qui est isotherme :

$$\Delta U = 0, \Delta H = 0 \text{ et } \Delta S = 0$$

Puisque l'ensemble est maintenu à la température T, c'est que Σ est en contact avec un thermostat à la même température, donc l'entropie échangée est :

$$S_{\text{éch}} = \frac{Q}{T}$$

On applique le premier principe pour déterminer Q (il s'agit d'un liquide et d'un solide, donc $\Delta U \simeq \Delta H$, on utilise indifféremment l'une ou l'autre de ces deux fonctions) :

$$\Delta H = W_{\text{élec}} + Q = 0 \Rightarrow Q = -W_{\text{élec}} = -RI^2 t = -2kJ$$

d'où :

$$S_{\text{éch}} = \frac{Q}{T} = -6,82 \text{ J} \cdot \text{ K}^{-1}$$

On en déduit l'entropie créée :

$$\boxed{S_{\text{c}} = \Delta S - S = -S_{\text{ch}} = 6,82 \text{ J}.K^{-1} > 0}$$

L'origine de l'irréversibilité de la transformation est l'effet Joule : il y a une transformation irréversible du travail électrique reçu par la résistance en transfert thermique cédé à l'eau.

2. L'évolution est maintenant adiabatique donc :

$$\Delta H = W_{\text{élec}}$$

soit :

$$(m_e c_e + m_c c_c)(T_f - T_i) = RI^2 t$$

La température finale est :

$$\boxed{T_f = 297,7 \text{ K}}$$

Puisque l'évolution est adiabatique, l'entropie créée est égale à la variation d'entropie :

$$\boxed{S_{\text{créée}} = \Delta S_T = (m_e c_e + m_c c_c) \ln \frac{T_f}{T_i} = 6,77 J.K^{-1} > 0}$$

Exercice 25.7. Mélange et entropie ★★★ (GP, 1^{er} et 2^{nd} principes)

1 Du fait de l'isolation thermique, le transfert thermique reçu par le système $\Sigma_1 + \Sigma_2$ formé par les deux gaz est nul :

$$Q = 0$$

D'autre part :

$$W = 0$$

car les parois sont immobiles.
Par conséquent, le premier principe s'écrit :

$$\Delta U_{\Sigma_1+\Sigma_2} = 0$$

En utilisant l'additivité de l'énergie interne cela s'écrit :

$$n_1 C_{Vm}(T_f - T_1) + n_2 C_{Vm}(T_f - T_2) = 0$$

d'où :

$$\boxed{T_f = \frac{n_1 T_1 + n_2 T_2}{n_1 + n_2}}$$

2 D'après l'équation d'état :

$$P_1 V_1 = n_1 R T_1 \quad , \quad P_2 V_2 = n_2 R T_2 \quad \text{et} \quad P_f \left(V_1 + V_2\right) = \left(n_1 + n_2\right) R T_f$$

On peut donc écrire :

$$P_f = \frac{\left(n_1 + n_2\right) R T_f}{V_1 + V_2}$$

soit en explicitant l'expression de T_f :

$$\boxed{f = \frac{\left(n_1 + n_2\right) R \left(n_1 T_1 + n_2 T_2\right)}{\left(n_1 + n_2\right)\left(\frac{n_1 R T_1}{P_1} + \frac{n_2 R T_2}{P_2}\right)} = \frac{P_1 P_2 \left(n_1 T_1 + n_2 T_2\right)}{n_1 T_1 P_2 + n_2 T_2 P_1}}$$

3 En utilisant les définitions de l'énoncé, on obtient $P_{f,1}\left(V_1 + V_2\right) = n_1 R T_f$ soit :

$$\boxed{P_{f,1} = \frac{n_1}{n_1 + n_2} P_f}$$

et de même :

$$\boxed{P_{f,2} = \frac{n_2}{n_1 + n_2} P_f}$$

4 On utilise l'expression de l'entropie fonction de la température et de la pression. Pour les deux gaz parfaits :

$$S = n\left[C_{Pm} \ln \frac{T}{T_0} - R \ln \frac{P}{P_0}\right] + S_0$$

Ainsi, en utilisant l'extensivité de la fonction d'état entropie on a :

$$\Delta S_{\Sigma_1 + \Sigma_2} = n_1 \left[C_{Pm} \ln \frac{T_f}{T_1} - R \ln \frac{P_{f,1}}{P_1}\right] + n_2 \left[C_{Pm} \ln \frac{T_f}{T_2} - R \ln \frac{P_{f,2}}{P_2}\right]$$

Dans le cas où :

$$\boxed{n_1 = n_2 = n, P_{f,1} = P_{f,2} = \frac{1}{2} P_f}$$

et

$$\boxed{\Delta S_{\Sigma_1 + \Sigma_2}} = n C_{Pm} \ln \frac{T_f^2}{T_1 T_2} - n R \ln \frac{P_f}{2 P_1} - n R \ln \frac{P_f}{2 P_2} = \boxed{n C_{Pm} \ln \frac{T_f^2}{T_1 T_2} - n R \ln \frac{P_f^2}{P_1 P_2} + 2 n R \ln 2}$$

5 Avec les hypothèses proposées, on a :

$$\boxed{P_f = P_0, T_f = T_0 \text{ et } \Delta S = 2 R \ln 2}$$

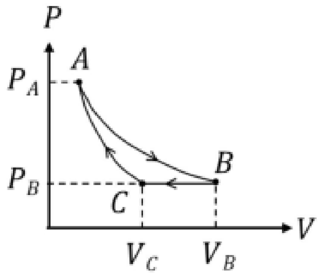
La variation d'entropie n'est pas nulle alors qu'il n'y a pas de transformation : il s'agit du paradoxe de Gibbs qui se résout en corrigeant l'expression de l'entropie pour tenir compte du fait que les molécules de même formule chimique sont indiscernables (c'est une problématique de physique statistique que nous ne développerons pas ici).

□ Exercice 25.8. Exercice Bilan : Cycle monotherme ★★

1. Pour calculer V_B on applique l'équation du gaz parfait en B sachant que $T_B = T_A$, soit :

$$\boxed{V_B = \frac{nRT_A}{P_B} = 24,9 \text{ L}}$$

On a donc $V_B > V_C$. Le cycle tourne dans le sens horaire : c'est un cycle moteur.



2. En utilisant l'expression de l'entropie en fonction des variables (T, V) ou en fonction des variables (T, P) on trouve, pour la transformation isotherme AB :

$$\Delta S_{AB} = nRln\frac{V_B}{V_A} = nRln\frac{P_A}{P_B}$$

La transformation étant isotherme et le gaz parfait :

$$\Delta U_{AB} = 0$$

donc

$$Q = -W$$

L'évolution du gaz est de plus mécaniquement réversible et isotherme, dans ce cas :

$$W = -nRT_A \ln\frac{V_B}{V_A} = nRT_A \ln\frac{P_B}{P_A}$$

Finalement :

$$Q = -nRT_A \ln\frac{P_B}{P_A}$$

On en déduit l'entropie échangée avec le thermostat à $T_{\text{front}} = T_A$:

$$\boxed{S_{\text{éch}} = -nR \ln\frac{P_B}{P_A}}$$

On remarque donc que $S_{\text{éch}} = \Delta S$: **l'entropie créée est nulle ce qui prouve que le transformation est réversible.**

3. Pour calculer T_C, on applique l'équation du gaz parfait :

$$\boxed{T_C = \frac{P_B V_C}{nR} = 246,6 \text{ K}}$$

Il s'agit d'une transformation isobare donc :

$$\boxed{W_{BC} = P_B (V_B - V_C) = 440 \text{ J}}$$

Avec le premier principe :

$$\boxed{Q_{BC} = \Delta H_{BC} = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1}(T_C - T_B) = -1,55kJ}.$$

On peut aussi utiliser $Q_{BC} = \Delta U_{BC} - W_{BC}$, on obtient bien évidemment le même résultat.
On déduit du calcul précédent :

$$\boxed{S_{\text{éch}} = \frac{Q}{T_{\text{front}}} = -5,17 \text{ J}.K^{-1}}$$

Pour calculer l'entropie créée, il faut d'abord calculer la variation d'entropie du gaz entre B et C. En utilisant l'expression de l'entropie du gaz parfait en variables (T, P) (puisque la transformation est isobare) on a :

$$\boxed{\Delta S_{BC} = \frac{\gamma n R}{\gamma - 1} \ln \frac{T_C}{T_B} = -5,7 J.K^{-1}}$$

On peut alors calculer l'entropie créée :

$$\boxed{S_{\text{créée}} = \Delta S - S_{\text{éch}} = -0.54 J.K^{-1}}$$

Ce résultat est en contradiction avec le second principe, puisque l'entropie créée ne peut être que positive : cette transformation est donc irréalisable.

4. Ce cycle est donc irréalisable pratiquement puisque l'entropie créée serait négative dans une des transformations. En revanche le cycle récepteur correspondant (ACBA) est possible. On verra effectivement dans le chapitre sur les machines thermiques qu'un cycle moteur monotherme (c'est-à-dire en contact avec un seul thermostat) ne peut exister.