

TD22 - DEUXIÈME PRINCIPE : BILANS D'ENTROPIE

On donne pour tout le TD : $R=8,31\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

Exercice 1 : Questions de cours (à savoir faire sans le cours sous les yeux)

- 1 Qu'est-ce qu'une transformation réversible ?
- 2 Citer les principales causes d'irréversibilité.
- 3 Donner un exemple de transformation réversible, et un exemple de transformation irréversible. Pour la transformation irréversible, on pourra nommer et décrire une transformation bien connue qui, même rendue quasi-statique, reste irréversible.
- 4 Énoncer de façon complète et précise le deuxième principe de la thermodynamique.
- 5 Que dit le deuxième principe pour un système isolé ?
- 6 Interpréter qualitativement l'entropie en termes de désordre statistique à l'aide de la formule de Boltzmann fournie
- 7 Donner la variation d'entropie ΔS lors d'une transformation adiabatique réversible. Justifier.
- 8 Rappeler la variation d'entropie ΔS lors d'une transformation réversible d'un gaz parfait d'un état (T_1, V_1, P_1) à un état (T_2, V_2, P_2) en fonction de $n, R, \gamma, T_1, T_2, V_1$ et V_2 , puis en fonction de $n, R, \gamma, T_1, T_2, P_1$ et P_2 .
- 9 Énoncer très précisément la loi de Laplace. On n'oubliera pas d'énoncer toutes les hypothèses nécessaires à l'application de cette loi.
- 10 Déterminer $\Delta S, S_{\text{ech}}$ et $S_{\text{créée}}$ lors d'une détente de Joule Gay-Lussac d'un gaz parfait. Conclure.
- 11 Déterminer $\Delta S, S_{\text{ech}}$ et $S_{\text{créée}}$ lors de la compression monotherme irréversible d'un gaz parfait.
- 12 Donner l'expression de la variation d'entropie ΔS lors d'une transformation d'une phase condensée.
- 13 Donner la relation entre la variation d'entropie massique $\Delta s_{12}(T)$ et la variation d'enthalpie massique $\Delta h_{12}(T)$ associées à une transition de phase.

Exercice 2 : Application simple du deuxième principe

Une mole d'hélium, assimilé à un gaz parfait, est contenue dans un récipient indilatable aux parois diathermanes, à la température initiale $T_1=300\text{K}$. Le récipient est alors plongé dans un thermostat de température $T_2=273\text{K}$. Déterminer puis calculer la variation d'entropie ΔS du gaz entre l'état initial et l'état final, ainsi que l'entropie échangée S_{ech} et l'entropie créée $S_{\text{créée}}$. On commentera le signe des différentes valeurs obtenues.

On rappelle que, pour un gaz parfait monoatomique, $\gamma=\frac{5}{3}$ et $S(T, V)=\frac{nR}{\gamma-1}\ln\left(\frac{T}{T_0}\right)+nR\ln\left(\frac{V}{V_0}\right)+S(T_0, V_0)$

Exercice 3 : Calorimétrie et entropie

Deux solides S_1 et S_2 , de capacités thermiques respectives C_1 et C_2 , sont initialement aux températures respectives T_1 et T_2 . On les met en contact dans un calorimètre de capacité thermique négligeable par rapport à celles des deux solides.

On rappelle que, pour une phase condensée, $S(T)=C\ln\left(\frac{T}{T_0}\right)+S(T_0)$

- 1 Déterminer la température d'équilibre T_{EQ} du système constitué par le calorimètre et les deux solides.
- 2 Exprimer la variation d'entropie ΔS de ce même système.
- 3 En déduire l'expression de $S_{\text{créée}}$ dans le cas où $C_1=C_2=C$. Commenter.

Exercice 4 : Chauffage par effet Joule

On place une masse m d'eau liquide dans un calorimètre (de masse en eau négligeable devant m). On plonge dans cette eau une résistance électrique R . Dans l'état initial, l'eau est à la température T_i . On fait passer un courant d'intensité I pendant une durée τ dans la résistance. Dans l'état final, l'eau a une température T_f .

On rappelle que, pour une phase condensée, $S(T)=C\ln\left(\frac{T}{T_0}\right)+S(T_0)$

- 1 Déterminer T_f en fonction de T_i, R, I, τ, m et la capacité thermique massique de l'eau c_{eau} .
- 2 En déduire l'expression de $S_{\text{créée}}$. Conclure.

Exercice 5 : Compression d'un gaz parfait

Une mole de gaz parfait est placée dans un cylindre vertical de section S , fermé par un piston mobile sans frottement. Le cylindre aux parois diathermanes est plongé dans un thermostat de température uniforme et constante T_0 . A l'instant initial, le gaz est en équilibre thermodynamique avec le milieu extérieur, sa pression est notée P_0 . On ajoute très progressivement des masselottes sur le piston, de sorte qu'il y ait équilibre mécanique et thermique avec l'extérieur à tout instant, jusqu'à ce que la masse finale déposée soit égale à M . On suppose que la transformation est suffisamment lente pour qu'elle soit considérée comme isotherme.

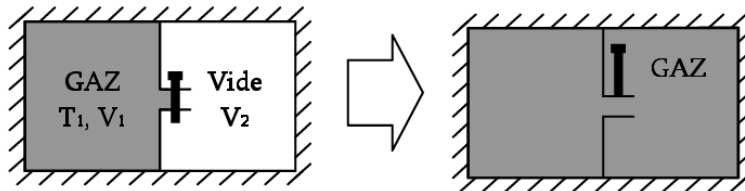
- 1 Etablir l'expression de P_1 , pression du gaz dans son état d'équilibre final, en fonction de P_0 , M , g et S .
- 2 Exprimer la variation d'énergie interne ΔU_1 , le travail W_1 et le transfert thermique Q_1 lors de cette transformation, en fonction de T_0 , P_0 et P_1 .
- 3 Exprimer la variation d'entropie ΔS_1 du gaz, l'entropie échangée S_{ech1} puis l'entropie créée $S_{créée1}$ lors de cette transformation. Commenter.

A partir du même état initial, l'intégralité de la masse M est ajoutée brutalement. La pression extérieure exercée sur le piston suit alors une fonction échelon (P_0 avant $t = 0$, et P_1 après), puis la température s'équilibre avec l'extérieur.

- 4 Exprimer la variation d'énergie interne ΔU_2 , le travail W_2 et le transfert thermique Q_2 lors de cette transformation, en fonction de T_0 , P_0 et P_1 .
- 5 Exprimer la variation d'entropie ΔS_2 du gaz, l'entropie échangée S_{ech2} puis l'entropie créée $S_{créée2}$ lors de cette transformation. Commenter.
- 6 De quelle(s) cause(s) d'irréversibilité provient le caractère irréversible de la transformation 2 ?

Exercice 6* : Détente de Joule Gay-Lussac

Le but (ultime) de cet exercice est de montrer qu'une transformation, même rendue quasi-statique, peut être irréversible. Pour cela, on considère une détente de Joule Gay-Lussac. Un récipient de volume constant V , aux parois adiabatiques et rigides, est divisé en deux compartiments de volumes respectifs V_1 et V_2 égaux séparés par un robinet. A l'état initial, le compartiment de gauche dont le volume est V_1 contient une quantité de matière n d'un gaz parfait en équilibre à la température T_1 et l'autre compartiment est vide. Lorsqu'on ouvre brusquement le robinet, le gaz atteint un nouvel état d'équilibre à la température T_F .



On rappelle que, pour un gaz parfait, $S(T, V) = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + nR \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) + S(T_0, V_0)$

- 1 Etablir l'expression de T_F en justifiant rigoureusement.
- 2 Déterminer $S_{créée}$. Commenter.
- 3 On cherche maintenant à rendre la transformation quasi-statique. Pour cela, au lieu de placer un seul robinet entre le compartiment 1 contenant le gaz et le compartiment 2 initialement vide, on place N robinets ($R_1, R_2, \dots, R_k, \dots, R_N$) les uns derrière les autres dans le compartiment 2. Le compartiment 2 est donc maintenant constitué de N compartiments de volume $V = \frac{V_1}{N}$, tous calorifugés et initialement vides. Pour réaliser la détente, on ouvre alors successivement chaque robinet R_k , en attendant que le gaz soit à l'équilibre avant d'ouvrir R_{k+1} . On considérera que la transformation est quasi-statique et donc que $N \gg 1$.
 - a Faire un schéma (on pourra choisir $n=5$ pour le schéma).
 - b Exprimer la variation d'entropie ΔS_k lors de l'ouverture du robinet R_k , en fonction de n , R , k et N .
 - c Montrer que, quel que soit k , $\Delta S_k \cong \frac{nR}{N}$.

- d En déduire l'expression approchée de la variation d'entropie totale ΔS_{TOT} après ouverture successive de tous les robinets. Justifier.
- e Déterminer l'entropie créée au cours de la transformation. Conclure.
- f De quelle(s) cause(s) d'irréversibilité provient le caractère intrinsèquement irréversible de la détente de Joule Gay Lussac ?

Exercice 7* : Application de la loi de Laplace – mélange des relations chapitres 21 et 22 (ENAC 2017)

Du diazote, assimilé à n moles de gaz parfait occupant un volume initial V_i , de température et pression initiales $T_i=300\text{K}$ et $p_i=3\text{bar}$, subit dans cet ordre :

- 1 Une transformation adiabatique qui amène le gaz à une température T_1 et une pression $p_1=p_i(1+x)$; le volume du gaz est alors V_1 . En outre, la transformation est supposée réversible.
- 2 Une transformation isobare qui amène le gaz à son état final caractérisé par la température $T_f=T_i$ et le volume V_f .

On note γ le rapport de la capacité thermique à pression constante sur la capacité thermique à volume constant du gaz. R désigne la constante universelle des gaz parfaits.

- 1 Exprimer V_1 et V_f en fonction de V_i , x et γ .
- 2 Donner l'expression de T_1 en fonction de T_i , x et γ .
- 3 Que peut-on dire de la variation d'énergie interne ΔU du gaz entre l'état initial et l'état final : $\Delta U > 0$? $\Delta U < 0$? $\Delta U = 0$? Justifier rigoureusement.
- 4 On donne l'entropie $S(T, V)$ d'un gaz parfait en fonction de sa température et de son volume :

$$S(T, V) = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + nR \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) + S(T_0, V_0)$$

Exprimer la variation d'entropie ΔS entre l'état initial et l'état final du gaz en fonction de n , R , x .

- 5 Donner les expressions de la chaleur Q_1 (ou transfert thermique) et du travail W_1 (ou transfert mécanique) reçus par le gaz à l'issue de la première transformation (étape 1). On donnera les expressions en fonction de n , R , T_i , x et γ .
- 6 Exprimer la variation d'énergie interne ΔU_2 en fonction de lors de la seconde transformation (étape 2). On donnera son expression en fonction de W_1 uniquement.

Exercice 8: Diagramme entropique

On considère un diagramme, appelé diagramme entropique, dans lequel on trace la température en ordonnée et l'entropie en abscisse. Dans ce diagramme, on étudie une transformation cyclique réversible. Montrer que le transfert thermique reçu par le système au cours du cycle est représenté par l'aire du cycle. Dans quel sens doit être parcouru le cycle pour qu'il soit moteur ?

Exercice 9: Cylindre séparé en deux compartiments

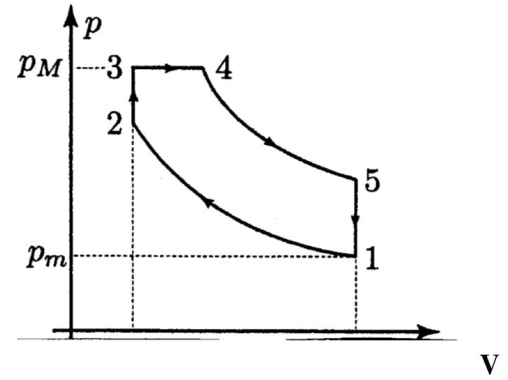
Un cylindre fermé, à parois adiabatiques, est divisé en deux parties étanches de même volume $V_0 = 25\text{ L}$ par un piston diatherme, de capacité thermique négligeable, initialement bloqué. Les deux compartiments contiennent le même gaz parfait à la température $T_0 = 290\text{ K}$ et aux pressions $P_1 = 1\text{ bar}$ et $P_2 = 3\text{ bar}$. On libère le piston qui se déplace en translation sans frottement et finit par s'immobiliser dans une nouvelle position d'équilibre.

1. Déterminer la température finale T' des gaz dans les compartiments en déduire la pression finale P' des gaz et Calculer le volume final V'_1 du gaz dans le compartiment (1).
3. Calculer l'entropie produite (créée) S_p au cours de cette évolution. Rappel pour un G.P :

$$S(T, V) = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + nR \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) + S(T_0, V_0)$$

Exercice 10* : Moteur Diesel - mélange des relations chapitres 21 et 22 (ENAC 2008)

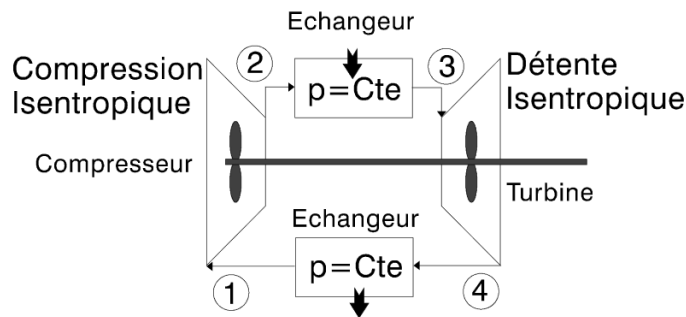
Dans les moteurs diesel à double combustion, le cycle décrit par l'air est celui représenté en coordonnées de Clapeyron (p, V) par le diagramme de la figure ci-contre. Après la phase d'admission qui amène l'air au point 1 du cycle, celui-ci subit une compression adiabatique réversible jusqu'au point 2. Après injection du carburant en 2, la combustion s'effectue d'abord de façon isochore de 2 à 3 puis se poursuit de façon isobare mécaniquement réversible de 3 à 4. La phase de combustion est suivie d'une détente adiabatique réversible de 4 à 5 puis d'une phase d'échappement isochore de 5 à 1. Au point 1 du cycle, la pression $p_m=1,0$ bar et la température $T_m=293K$ sont minimales. La pression maximale (aux points 3 et 4) est $p_M=60,0$ bar et la température maximale (au point 4) est $T_M=2073K$. On suppose que l'air est un gaz parfait (dans cet exercice, $\gamma=1,40$). R désigne la constante universelle des gaz parfaits. On donne le rapport volumétrique de compression $\beta = \frac{V_M}{V_m} = 17,0$, où V_M est le volume maximal (au point 1) et V_m le volume minimal (atteint au point 2). La masse molaire de l'air est $M=29g.mol^{-1}$.



1 Exprimer puis calculer la température T_2 et la pression P_2 au point 2 du cycle.
 2 Exprimer puis calculer la température T_3 au point 3 du cycle.
 3 Exprimer puis calculer la température T_5 au point 5 du cycle.
 4 Exprimer puis calculer l'énergie échangée par un 1kg d'air sous forme de chaleur Q_f entre les points 5 et 1.
 5 Exprimer puis calculer l'énergie échangée par un 1kg d'air sous forme de travail W au cours d'un cycle. Commenter.

Exercice 11* : Cycle de Brayton (important)

Un gaz parfait (dont le rapport des capacités thermiques à pression et volume constants est noté γ) circule dans une installation. Il échange de l'énergie sous forme de travail avec l'extérieur dans le compresseur et la turbine. L'énergie fournie par le passage du gaz dans la turbine sert d'une part à faire fonctionner le compresseur (turbine et compresseur montés sur le même axe) et d'autre part à fabriquer de l'électricité. Les transferts thermiques ont lieu dans des échangeurs. Le fluide décrit le cycle de Brayton. Ce cycle est constitué de deux isobares et de deux adiabatiques réversibles :



- 1→2 : Compression adiabatique réversible du point 1 avec une température $T_1=300K$ et une pression $p_1=20$ bar vers le point 2 à la pression $p_2=80$ bar.
- 2→3 : Détente isobare mécaniquement réversible du point 2 au point 3 à la température $T_3=1300K$.
- 3→4 : Détente adiabatique réversible de 3 vers 4.
- 4→1 : Compression isobare mécaniquement réversible de 4 vers 1.

1 Est-ce un cycle moteur ou récepteur ? Justifier.

2 On définit le rendement du cycle comme $:\eta = \frac{-W_{cycle}}{Q_{23}}$ On pose $r = \frac{p_2}{p_1}$. Exprimer η en fonction uniquement de r et γ .