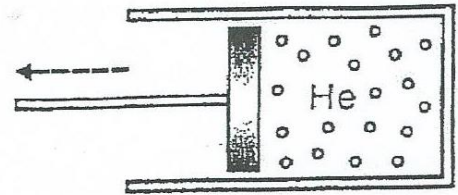


**T.D. n°3****Thermodynamique**

Thème : Deuxième principe

**A.1: Détente isotherme d'un GPM (suite ex. A.2 du TD 2)**

Une enceinte cylindrique fermée par un piston, mobile sans frottement, contient 500 g d'hélium gazeux monoatomique, de masse molaire  $M = 4,00 \text{ g.mol}^{-1}$ . Dans l'état initial (1), le volume de l'enceinte est  $V_1 = 100 \text{ L}$  et le gaz, supposé parfait, est à la température  $T_1 = 600 \text{ K}$ . Par déplacement du piston, le gaz subit une détente isotherme, qui le conduit à l'état (2) caractérisé par un volume  $V_2 = 250 \text{ L}$  et une pression  $p_2 = 2,49.10^6 \text{ Pa}$ .



1) Déterminer la variation d'entropie  $\Delta S$ , l'entropie échangée  $S^e$  ainsi que l'entropie créée  $S^c$  du gaz entre l'état (1) et l'état (2).

2) L'évolution est-elle réversible ? Si non, quelle en est la cause ?

**A.2: Mise en contact thermique de 2 solides (suite ex. A.3 du TD 2)**

On met en contact thermique deux solides  $S_1$  et  $S_2$ . L'un est en fer et l'autre en cuivre de masses respectives  $m_1 = 0,400 \text{ kg}$  et  $m_2 = 0,200 \text{ kg}$  et de températures correspondantes  $T_1 = 494 \text{ K}$  et  $T_2 = 300 \text{ K}$ . Les variations de volume des solides sont négligeables et l'ensemble forme un système isolé. En outre, les capacités thermiques molaires de ces deux solides sont les mêmes  $C_{mol} = 3. R$ ,  $R$  étant la constante des gaz parfait.

1) Calculer les capacités thermiques massiques de ces deux solides, notées  $C_{m1}$  et  $C_{m2}$ . On donne les masses molaires du fer et du cuivre :  $M(Fe) = 55,8 \text{ g.mol}^{-1}$  et  $M(Cu) = 63,5 \text{ g.mol}^{-1}$ .

2) Déterminer la température finale  $T_F$ . Application numérique.

3) Déterminer la variation d'entropie  $\Delta S$ , l'entropie échangée  $S^e$  ainsi que l'entropie créée  $S^c$  des deux solides entre l'état initial et l'état final.

4) L'évolution est-elle réversible ? Argumenter.

**A.3 : Variation d'entropie d'un système isolé en vase clos**

Un cylindre horizontal "parfaitement" calorifugé est divisé en deux compartiments A et B par un piston mobile sans frottements et de faible conductivité thermique. Les compartiments A et B renferment chacun une mole de dihydrogène supposé parfait. L'équilibre mécanique du piston mobile est satisfait à chaque instant. Initialement la température du dihydrogène dans le compartiment B est double de la température  $T_0$  du dihydrogène dans le compartiment A. Le système évolue jusqu'à l'équilibre thermodynamique.

1) On note  $E_{iA} \{P_0, V_{iA}, T_0\}$  et  $E_{iB} \{P_0, V_{iB}, 2. T_0\}$  et on pose  $V_{tot} = 2. V_0$ . Déterminer l'état final du système composé par les 2 gaz parfaits.

2) Déterminer la variation d'entropie du système au cours de l'évolution.

3) Déterminer l'entropie produite. L'évolution est-elle réversible ?

**A.4: Détente de Joule Gay-Lussac**

Une mole d'un gaz parfait de capacité thermique molaire à volume constant  $C_{v,mol} = \frac{5}{2}R$  subit une détente de Joule Gay-Lussac. Au cours de cette détente, il passe de l'état initial  $E_0(p_0; V_0; T_0)$  à l'état final  $E_1(p_1; V_1 = 2. V_0; T_1)$ .

1) Déterminer l'état  $E_1$ .

2) Calculer la variation d'entropie du gaz, l'entropie échangée ainsi que l'entropie créée.

3) L'évolution est-elle réversible. Si non, quelle en est la cause ?

**B.1 : Détente de Joule Gay-Lussac en  $N$  étapes, variation d'entropie**

On considère le dispositif représenté sur la figure ci-contre : un récipient calorifugé est partagé en  $N + 1$  compartiments  $C_n$  ( $0 \leq n \leq N$ ) calorifugés et communiquant par des petits robinets  $R_n$ ; le volume de  $C_0$  est  $V_0$ , et le volume des autres compartiments est  $\frac{V_0}{N}$

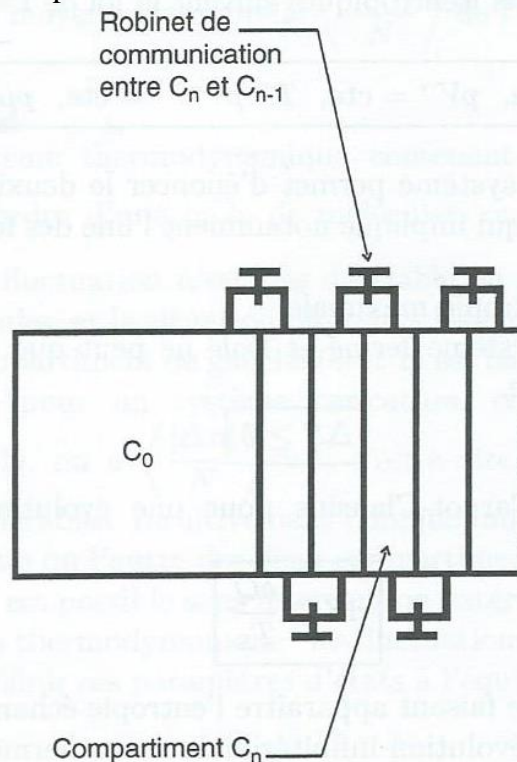
Initialement le compartiment  $C_0$  contient une mole de gaz parfait en équilibre dans l'état  $E_0$  à la température  $T_0$  et la pression  $p_0$ , et les autres compartiments sont vides. On ouvre successivement les robinets  $R_n$  en attendant pour ouvrir  $R_{n+1}$  que le gaz atteigne un état d'équilibre  $E_n$  à la température  $T_n$  et la pression  $p_n$ .

1) Déterminer les températures  $T_n$ , les pressions  $p_n$  et les volumes  $V_n$  occupés par le gaz dans les états  $E_n$  successifs, pour  $0 \leq n \leq N$ . Placer les points représentatifs des états successifs  $E_n$  dans le diagramme de Clapeyron ( $p, V$ ) du gaz, dans la limite où  $N$  tend vers l'infini.

2) Calculer la variation d'entropie  $S_{n+1} - S_n$ .

3) Calculer la variation d'entropie totale entre l'état  $E_0$  et l'état  $E_N$ . Ce résultat est-il en accord avec le fait que l'entropie soit une fonction d'état ? Commenter.

4) Peut-on dire que l'évolution du gaz de  $E_0$  à  $E_N$  est quasi-statique dans la limite où  $N$  tend vers l'infini ? L'évolution est-elle réversible ? Comment pourrait rendre cette évolution réversible ?

**B.2 : Vaporisation réversible ou irréversible**

On vaporise une masse  $m = 1,00 \text{ g}$  d'eau liquide des deux manières suivantes :

- La masse  $m$  est enfermée à  $T_0 = 100 \text{ °C}$  sous la pression atmosphérique, dans un cylindre fermé par un piston. Par déplacement lent du piston, on augmente le volume à température constante et on arrête dès que toute l'eau est vaporisée. Le volume est alors égal à  $V = 1,67 \text{ L}$
- On introduit rapidement la masse  $m$  d'eau liquide à  $100\text{°C}$  dans un récipient fermé de même température, de volume  $V = 1,67 \text{ L}$ , initialement vide. L'enthalpie massique de vaporisation de l'eau est  $l_v = 2,25 \cdot 10^6 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

1) Pour chacun des processus précédents, calculer le transfert thermique fourni par le thermostat et les variations d'énergie interne, d'enthalpie et d'entropie de l'eau.

2) Calculer l'entropie créée lors du processus irréversible.

**B.3 : Transition de phase du diazote**

On cherche à obtenir du diazote liquide à la température  $T_0 = 78,0 \text{ K}$  pour laquelle la pression de vapeur saturante vaut  $\pi(T_0) = 1,00 \text{ bar}$ . Dans la machine de Claude, on réalise pour cela une détente réversible dans une turbine parfaitement calorifugée de l'état  $E_1$  ( $p_1$ ;  $T_1 = 160 \text{ K}$ ;  $s_1 = 1,76 \text{ kJ/kg.K}$ ) correspondant à du diazote gazeux comprimé vers l'état  $E_2$  ( $p_2 = 1,00 \text{ bar}$ ;  $T_2 = 78,0 \text{ K}$ ;  $s_2$ ) correspondant à un système diphasé liquide-vapeur. Il ne reste plus ensuite qu'à séparer le liquide et la vapeur. On donne les entropies massiques  $s_{2L} = 0,440 \text{ kJ/kg.K}$  du diazote liquide et  $s_{2V} = 2,96 \text{ kJ/kg.K}$  du diazote gazeux à la température  $T_2 = 78,0 \text{ K}$  et à la pression de vapeur saturante  $p_2 = \pi(T_2) = 1,00 \text{ bar}$ . Déterminer la masse  $m_L$  de diazote liquide récupérée par kilogramme de diazote traversant le compresseur.

**B.4: Evolution brutale d'un gaz parfait**

Une mole d'un gaz parfait diatomique, de capacité thermique molaire à volume constant  $C_{Vmol} = \frac{5.R}{2}$  est contenue dans un cylindre vertical calorifugé comportant un piston mobile calorifugé de section

$s = 0,0100 \text{ m}^2$  en contact avec une atmosphère extérieure à pression constante  $p_0 = 1,00 \text{ bar}$ . Initialement, le piston est libre et le gaz est en équilibre dans l'état  $E_0(p_0, T_0, V_0)$ . Sa température vaut  $T_0 = 300 \text{ K}$ . On donne  $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $g = 9,81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$ . On pose sur le piston une masse  $m = 102 \text{ kg}$  et on laisse le système évoluer vers un état  $E_1(p_1, T_1, V_1)$ . Dans l'état  $E_1$ :  $p_1 = 2 \cdot p_0$ ;  $T_1 = 386 \text{ K}$  et  $V_1 = 16,0 \text{ L}$ .

1) Calculer la variation d'entropie du gaz  $\Delta S_{0 \rightarrow 1}$  et commenter. L'évolution du gaz est-elle réversible ? Argumenter.

Pour ramener le système dans son état initial, on supprime la surcharge et on déplace lentement le piston pour faire subir au gaz une détente  $1 \rightarrow 2$  réversible dans le cylindre calorifugé, jusqu'au volume  $V_2 = V_0$ . Le gaz est alors dans l'état  $E_2(p_2, T_2, V_2)$ . On bloque ensuite le piston, on supprime l'isolation thermique du cylindre et on met le système en contact avec un thermostat à la température  $T_0$ . Il évolue de manière isochore jusqu'à un état d'équilibre  $E_3(p_3, T_3, V_3)$ .

2) Déterminer la pression et la température dans les états  $E_2$  et  $E_3$ .

3) Calculer les variations d'entropie  $\Delta S_{1 \rightarrow 2}$ ,  $\Delta S_{2 \rightarrow 3}$ ,  $\Delta S_{1 \rightarrow 3}$  du gaz et l'entropie créée au cours de l'évolution  $1 \rightarrow 3$ . Commenter.

4) Proposer un moyen de réaliser approximativement une évolution réversible de l'état  $E_2$  à l'état  $E_3$  et représenter la nouvelle évolution  $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$  dans un diagramme de Clapeyron.

5) Les variations d'entropie  $\Delta S_{2 \rightarrow 3}$  et  $\Delta S_{1 \rightarrow 3}$  sont elles alors modifiées ? Commenter

Données :  $S(T, V) = n \cdot C_{V \text{ mol}} \cdot \ln(T) + n \cdot R \cdot \ln(V) + S_0$  et  $S(T, p) = n \cdot C_{P \text{ mol}} \cdot \ln(T) - n \cdot R \cdot \ln(p) + S_0$

**B.5: Remplissage d'un récipient vide (suite ex. B.4 du TD 2)**

Un récipient vide, de volume  $V = 1,00 \text{ L}$  dont les parois sont parfaitement calorifugées est placé dans l'atmosphère assimilée à un gaz parfait diatomique, dont la température et la pression sont respectivement  $T_0 = 300 \text{ K}$  et  $p_0 = 1,00 \text{ bar}$ . On ouvre un petit orifice sur l'une des surfaces de ce récipient. L'air pénètre rapidement dans le récipient puis on referme cet orifice. La pression dans le récipient est alors égale à  $p_0$ . On considère que  $n$  molécules d'air, occupant initialement un volume  $V_0$  dans l'air pénètrent dans le récipient.

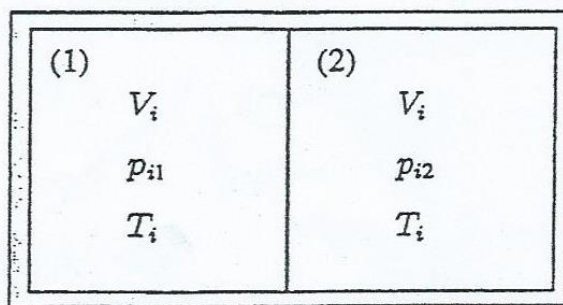
1) Déterminer la température finale des  $n$  molécules d'air, notée  $T_F$ .

2) Déterminer la variation d'entropie  $\Delta S$ , l'entropie échangée  $S^e$  ainsi que l'entropie créée  $S^c$  des  $n$  molécules d'air entre l'état initial et l'état final.

3) L'évolution est-elle réversible ? Commenter.

**B.6: Evolution isochore d'un système de 2 GPD (suite ex. B.6 du TD 2)**

Un système fermé dont les parois sont parfaitement calorifugées est divisé en deux parties étanches de même volume  $V_i = 25 \text{ L}$  par un piston diatherme, de capacité thermique négligeable, initialement bloqué. Les deux compartiments contiennent le même gaz parfait à la même température  $T_i = 290 \text{ K}$  et aux pressions respectives  $p_{i1} = 10^5 \text{ Pa}$  et  $p_{i2} = 3 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ . On donne  $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  et  $\gamma = \frac{C_p}{C_v} = 1,4$ .



On libère le piston qui se déplace en translation sans frottement et finit par s'immobiliser dans une nouvelle position d'équilibre telle que  $T_F = T_i$  et  $p_f = \frac{p_{i1} + p_{i2}}{2}$

1) Déterminer la variation d'entropie  $\Delta S$  de l'ensemble des deux gaz.

2) Déterminer l'entropie échangée  $S^e$  ainsi que l'entropie créée  $S^c$ .

3) L'évolution est-elle réversible. Argumenter.

**B.7: Billes de verre dans un calorimètre (suite ex. B.10 du TD 2)**

On désire mesurer la capacité thermique massique du verre par une expérience de calorimétrie à pression constante. On place  $n = 40$  petites billes de verre identiques dans un four maintenant une température  $t_1 = 80\text{ }^\circ\text{C}$ . Chaque petite bille a un rayon  $r = 1,0\text{ cm}$ . La densité du verre est  $d = 2,5$ . On plonge ces petites billes dans un calorimètre de masse équivalente en eau  $m_{\text{éq}} = 20\text{ g}$  dans lequel on a placé initialement une masse  $m_{\text{eau}} = 100\text{ g}$  à  $t_2 = 20\text{ }^\circ\text{C}$ . On néglige toute fuite thermique. La température du mélange à l'équilibre est  $t_{\text{éq}} = 25\text{ }^\circ\text{C}$ .

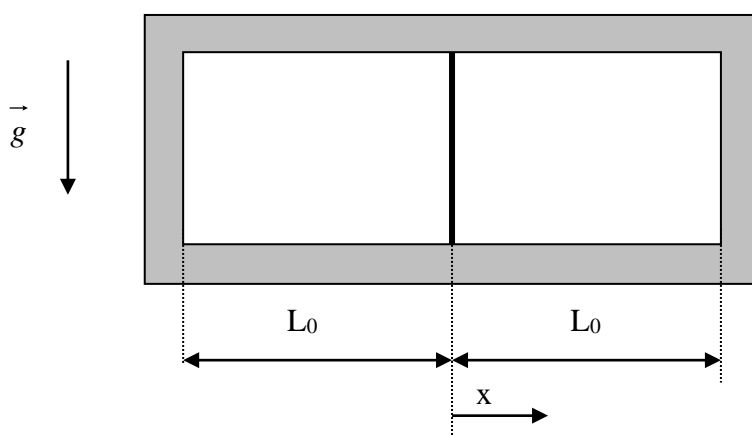
- 1) Etablir l'expression littérale de la capacité thermique massique du verre  $C_m(\text{verre})$ .
- 2) Calculer  $C_m(\text{verre})$ .
- 3) Déterminer la variation d'entropie du système (billes, calorimètre, eau), l'entropie échangée ainsi que l'entropie créée.
- 4) L'évolution est-elle réversible ? Argumenter.

On rappelle que la masse volumique de l'eau est  $\rho_{\text{eau}} = 1000\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  et que la capacité thermique massique de l'eau est  $C_m(\text{eau}) = 4,18\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ .

**B.8: Oscillations d'un piston**

Un cylindre horizontal fermé aux deux extrémités, de volume constant, est séparé en deux compartiments par un piston mobile sans frottements. Dans l'état initial, les deux compartiments contiennent des volumes égaux d'un même gaz parfait. On donne la section  $S$  du cylindre, la longueur initiale  $L_0$  de chaque compartiment, la pression initiale  $P_0$  des deux gaz et le coefficient  $\gamma$ . On écarte le piston de sa position initiale d'une longueur  $x$ . Le cylindre et la paroi mobile sont calorifugés. Données :  $m = 0,10\text{ kg}$ ;  $L_0 = 2,5\text{ m}$ ;  $p_0 = 1,0\text{ bar}$  et  $S = 100\text{ cm}^2$ .

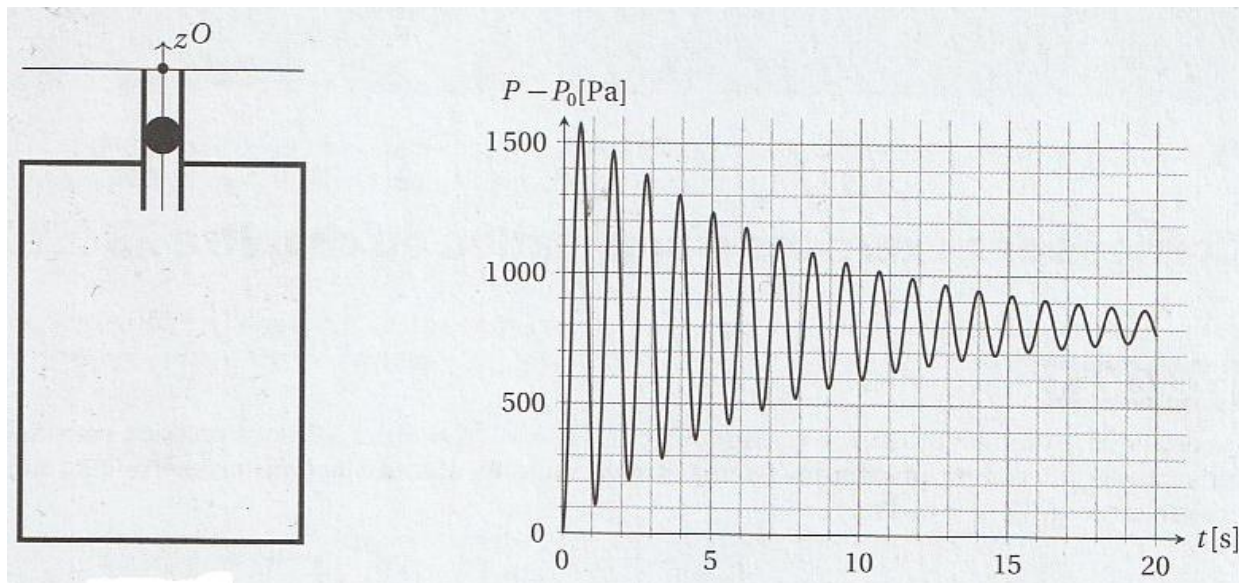
- 1) Sachant que  $x \ll L_0$ , calculer la force exercée sur le piston.
- 2) En déduire la période des oscillations, connaissant la masse  $m$  du piston.
- 3) On mesure une période  $T = 54\text{ ms}$ , que pensez-vous de la nature du gaz utilisé ?

**Problème : Détermination de  $\gamma$  par la méthode de Rückhardt**

La méthode de Rückhardt permet de déterminer le rapport  $\gamma = C_P/C_V$  des capacités thermiques à pression constante et à volume constant de l'air contenu dans une bouteille (cf figure représentée ci-dessous). On étudie pour cela le mouvement d'une bille dans un tube en verre. La bille métallique, de diamètre très voisin de celui du tube se comporte comme un piston étanche. Lorsqu'on lâche la bille dans le tube de section  $s$ , on observe des oscillations autour d'une position d'équilibre. La méthode consiste à mesurer la période d'oscillation  $T$  du mouvement de la bille dans le tube. Pour cela, on enregistre la pression à l'aide d'un capteur de pression pendant 20,0 secondes. On donne l'enregistrement sur la figure ci-dessous. On observe qu'à l'équilibre, la position de la bille est à 41,0 cm en dessous du sommet  $O$  du tube de verre. On prendra pour l'axe  $(Oz)$ , un axe vertical ascendant dont l'origine est à l'extrémité supérieure du tube de verre.

On donne les valeurs numériques suivantes : masse de la bille  $m = 16,6\text{ g}$ ; section du tube  $s = 2,00 \cdot 10^{-4}\text{ m}^2$ ; volume total de la bouteille jusqu'à  $O$  :  $V_0 = 10,0\text{ L}$ ; pression atmosphérique  $P_0 = 1,00\text{ bar}$ ; accélération de la pesanteur  $g = 9,81\text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$ . On note la pression régnant dans le flacon  $P$

et le volume du gaz enfermé  $V$  ; on admet que la force de pression exercée sur la bille est identique à celle qui s'exercerait sur un piston cylindrique de section  $s$ .



1) L'air contenu dans la bouteille est assimilé à un gaz parfait diatomique. Compte tenu du protocole expérimental, on peut faire l'hypothèse que l'évolution du gaz est lente (ou « quasi-statique ») et adiabatique. Justifier que dans ces conditions, l'évolution du gaz est isentropique et vérifie la loi de Laplace  $P \cdot V^\gamma = cte$ .

2) Justifier le fait que l'on peut traiter les grandeurs  $V - V_0$  et  $P - P_0$  comme des grandeurs infiniment petites. On notera alors :  $dV = V - V_0$  et  $dP = P - P_0$ . En déduire  $P - P_0$  en fonction de  $z$ ,  $P_0$ ,  $V_0$  et  $\gamma$ .

On donne :  $(1 + x)^\alpha = 1 + \alpha \cdot x$  pour  $x \ll 1$ .

3) En déduire l'équation différentielle du mouvement vertical de la bille puis l'équation différentielle vérifiée par la pression  $P$ .

4) Donner l'expression littérale de la période propre  $T$  du signal. En utilisant l'enregistrement de la figure donnée ci-dessus, déterminer la valeur numérique de  $T$  puis la valeur de  $\gamma$ . Quelle est la valeur attendue pour l'air ? Justifier.

5) Déterminer l'expression littérale de la position d'équilibre  $z_{\text{éq}}$  et la calculer. Est-ce compatible avec le résultat expérimental ?

6) On cherche à savoir si le fait de négliger les échanges thermiques avec l'extérieur est un défaut majeur ou secondaire de ce premier modèle. On considère l'extérieur comme un thermostat à la température  $T_{\text{ext}}$  et on tient compte des échanges thermiques avec le système. On négligera la capacité thermique de la bille devant celle du gaz.

6-1) Dans ce nouveau modèle, quelle serait la position d'équilibre  $z'_{\text{éq}}$  ? Commenter.

6-2) On considère le système composé par l'ensemble {bille + gaz parfait contenu dans la bouteille}. Appliquer le premier principe de la thermodynamique au système entre l'instant initial (moment où l'opérateur lâche la bille sans vitesse initiale) et l'instant final (système à l'équilibre thermodynamique).

6-3) En explicitant le premier principe, déterminer le transfert thermique  $Q$  reçu algébriquement par le système entre l'état initial et l'état final. Commenter le signe.

6-4) On donne l'identité thermodynamique :  $S(T, V) = \frac{n \cdot R}{\gamma - 1} \ln T + n \cdot R \cdot \ln V + cte$ . On note  $X = m \cdot g / P_0 \cdot S$ . Déterminer la variation d'entropie, l'entropie échangée et l'entropie créée en fonction de  $n$ ,  $R$  et de  $X$ . Peut-on faire l'hypothèse que la relation de Laplace est vérifiée ? Justifier.

**Solutions : A.1:** 1)  $\Delta S = n \cdot C_{V,mol} \cdot \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + n \cdot R \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = n \cdot R \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = 952 J \cdot K^{-1}$  avec  $T_1 = T_2$

2)  $S^e = \frac{Q}{T_1}$  avec  $Q = -w = n \cdot R \cdot T_1 \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$  soit  $S^e = n \cdot R \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$  : on constate que  $\Delta S = S^e$  donc

$S^c = 0$  : l'évolution est réversible **A.2:** 1)  $C_m = \frac{1}{M} C_{mol}$  soit  $C_{m1} = 447 J \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}$  et  $C_{m2} =$

$393 J \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}$  2) En appliquant le 1er principe au système constitué par  $\{S_1 + S_2\}$  isolé :  $\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = 0$ . En explicitant :  $m_1 \cdot C_{m1} \cdot (T_F - T_1) + m_2 \cdot C_{m2} \cdot (T_F - T_2) = 0$ , soit  $T_F =$

$\frac{m_1 \cdot C_{m1} \cdot T_1 + m_2 \cdot C_{m2} \cdot T_2}{m_1 \cdot C_{m1} + m_2 \cdot C_{m2}} = 435 K$  3) Pour une phase condensée, nous savons que  $\Delta S = m \cdot C_m \cdot \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right)$ .

Sachant que l'entropie est une grandeur extensive :  $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = m_1 \cdot C_{m1} \cdot \ln\left(\frac{T_F}{T_1}\right) +$

$m_2 \cdot C_{m2} \cdot \ln\left(\frac{T_F}{T_2}\right) = 6,46 J \cdot K^{-1}$ .  $S^e = 0$  car le système est isolé donc  $S^c = \Delta S = 6,46 J \cdot K^{-1}$  4) On

vérifie que  $S^c > 0$  ce qui est en accord avec le caractère irréversible de l'évolution **A.3:** 1)

Définissons le système composé par les 2 GP à l'instant initial et à l'instant final :  $E_{iA} \{P_0, V_{iA}, T_0\}$  et

$E_{iB} \{P_0, V_{iB}, 2 \cdot T_0\}$ . Posons  $V_{tot} = V_{iA} + V_{iB} = 2 \cdot V_0$ , à partir des données on établit que  $V_{iA} = \frac{2 \cdot V_0}{3}$  et

$V_{iB} = \frac{4 \cdot V_0}{3}$  Dans l'état final  $E_{fA} \{P_F, V_0, T_F\}$  et  $E_{fB} \{P_F, V_0, T_F\}$ . En appliquant le premier principe au

système entre  $E_i$  et  $E_f$  on établit que  $T_F = \frac{3}{2} T_0$  donc  $P_F = P_0$  ainsi  $E_{fA} \{P_0, V_0, 1,5 \cdot T_0\}$  et

$E_{fB} \{P_0, V_0, 1,5 \cdot T_0\}$  2)  $\Delta S(T, P) = \Delta S_A + \Delta S_B = C_{P,mol} \cdot \ln\left(\frac{1,5}{1}\right) + C_{P,mol} \cdot \ln\left(\frac{1,5}{2}\right) = 3,43 J \cdot K^{-1}$  3)

$S^e = 0$  donc  $\Delta S = S^c > 0$  : ceci est en accord avec le caractère irréversible de l'évolution **A.4:** 1) A

partir du premier principe on établit que  $T_1 = T_0$ . Avec  $V_1 = 2 \cdot V_0$ ,  $p_1 = \frac{p_0}{2}$  soit  $E_1 \left(\frac{p_0}{2}; V_1 =$

$2 \cdot V_0, T_0\right)$  2)  $\Delta S(T, V) = C_{V,mol} \cdot \ln\left(\frac{T_1}{T_0}\right) + R \cdot \ln\left(\frac{V_1}{V_0}\right) = R \cdot \ln\left(\frac{V_1}{V_0}\right) = R \cdot \ln 2 = 5,76 J \cdot K^{-1}$ . Avec

$S^e = 0$ ,  $\Delta S = S^c = 5,76 J \cdot K^{-1}$  3) On vérifie que  $S^c > 0$  ce qui est en accord avec le caractère

irréversible de l'évolution **B.1:** 1) En appliquant le premier principe on établit que  $T_n = T_0$ . Sachant

que  $V_n = V_0 + \frac{n}{N} V_0 = \left(1 + \frac{n}{N}\right) \cdot V_0$  on établit que  $p_n = \frac{p_0}{1 + \frac{n}{N}}$  Dans un diagramme de Clapeyron, dans

la limite ou  $N \rightarrow \infty$ , l'évolution du gaz est isotherme 2)  $\Delta S_{n \rightarrow n+1} = R \cdot \ln\left(\frac{V_{n+1}}{V_n}\right) = R \cdot \ln\left(\frac{n+N+1}{n+N}\right)$  3)

L'entropie est une fonction d'état, entre  $E_0$  et  $E_N$  :  $\Delta S_{0 \rightarrow N} = \sum_{n=1}^N \Delta S_{n \rightarrow n+1} = R \cdot \ln\left(\frac{V_N}{V_0}\right) = R \cdot \ln 2$  4)

L'évolution est "lente", mais à chaque détente le gaz est soumis à un gradient local de pression.

$\Delta S_{0 \rightarrow N} = S^e_{0 \rightarrow N} + S^c_{0 \rightarrow N}$ . Le système est isolé donc  $S^e_{0 \rightarrow N} = 0$ .  $\Delta S_{0 \rightarrow N} = S^c_{0 \rightarrow N} > 0$  : l'évolution

est irréversible **B.2:** 1) Pour l'évolution réversible  $Q = \Delta H = m \cdot l_v = 2,25 kJ$ .  $\Delta U = \Delta H -$

$\Delta(p \cdot V) = 2,08 kJ$  en négligeant le volume initial (eau liquide) devant le volume final (eau à l'état

gazeux).  $\Delta S = \frac{Q}{T_0} = \frac{m \cdot l_v}{T_0} = 6,03 J \cdot K^{-1}$  2) Pour l'évolution irréversible :  $\Delta U$ ,  $\Delta H$  et  $\Delta S$  sont

identiques car  $U$ ,  $H$  et  $S$  sont des fonctions d'état et leur variation ne dépend pas du chemin suivi

mais uniquement de l'état initial et de l'état final. Le transfert thermique  $Q$  est donné par :  $\Delta U = Q$

avec  $W = 0$  car la vaporisation se fait dans le vide.  $S^e = \frac{Q}{T_0} = 5,58 J \cdot K^{-1}$  donc  $S^c = \Delta S - S^e =$

$0,45 J \cdot K^{-1}$ . On vérifie que  $S^c > 0$  ce qui est en accord avec le caractère irréversible de l'évolution

**B.3:**  $\Delta S_{1 \rightarrow 2} = 0$  : évolution adiabatique et réversible. Avec  $s_2 = x_L \cdot s_{2L} + x_V \cdot s_{2V} = s_1$ . Sachant que

$x_L + x_V = 1$  on établit que  $x_L = \frac{s_1 - s_{2V}}{s_{2L} - s_{2V}} = 0,476$  et  $m_L = 476 g$  (par kilogramme de diazote

traversant le compresseur). **B.4:** 1)  $\Delta S_{0 \rightarrow 1} = \frac{5 \cdot R}{2} \ln\left(\frac{T_1}{T_0}\right) + R \cdot \ln\left(\frac{V_1}{V_0}\right) = 1,56 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ . Le

système est calorifugé donc  $S^e = 0$  et  $\Delta S_{0 \rightarrow 1} = S^c = 1,56 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ ,  $S^c > 0$  l'évolution du

système est irréversible 2) De  $E_1$  à  $E_2$ , l'évolution du GP est adiabatique et réversible donc  $P \cdot V^\gamma =$

$cte$  soit  $P_2 = P_1 \cdot \left(\frac{V_1}{V_0}\right)^\gamma = 1,08 \cdot 10^5 Pa$  et  $T_2 = \frac{P_2 \cdot V_2}{R} = 324 K$ . Ainsi  $E_2(p_2 = 1,08 \cdot 10^5 Pa, T_2 =$

$324 K, V_2 = 24,9 L)$ . Dans l'état  $E_3(p_3, T_3, V_3)$ ,  $T_3 = T_0$ . Sachant que  $V_3 = V_0$  on en déduit que  $P_3 =$

$P_0$ . Ainsi l'état  $E_3$  est identique à  $E_0$  3) De  $1 \rightarrow 2$  : l'évolution est adiabatique et réversible donc

isentropique :  $\Delta S_{1 \rightarrow 2} = 0$ . De  $2 \rightarrow 3$  : l'évolution est isochore donc  $\Delta S_{2 \rightarrow 3} = \frac{5 \cdot R}{2} \ln\left(\frac{T_3}{T_2}\right) =$

$-1,60 J.K^{-1}.mol^{-1}$ . L'entropie est une fonction d'état donc :  $\Delta S_{1 \rightarrow 3} = \Delta S_{1 \rightarrow 2} + \Delta S_{2 \rightarrow 3}$ . Avec  $\Delta S_{1 \rightarrow 2} = 0$ ,  $\Delta S_{1 \rightarrow 3} = \Delta S_{2 \rightarrow 3}$ . Soit  $\Delta S_{2 \rightarrow 3} = S^e + S^c$ . Déterminons l'entropie échangée de  $2 \rightarrow 3$  :  $S^e = \frac{Q_{2 \rightarrow 3}}{T_0}$  De  $2 \rightarrow 3$ , l'évolution est isochore avec  $T_3 = T_0$  donc  $S^e = \frac{5.R}{2} \left( \frac{T_0 - T_2}{T_0} \right) = -1,66 J.K^{-1}.mol^{-1}$ . Entropie créée de  $1 \rightarrow 3$ :  $S^c = \Delta S_{2 \rightarrow 3} - S^e = 0,06 J.K^{-1}.mol^{-1} > 0$  : l'évolution est irréversible 4) C'est le choc thermique de  $2 \rightarrow 3$  qui est créateur d'entropie. Pour rendre cette évolution réversible, il faudrait mettre le système en contact thermique avec une source thermique dont la température varierait lentement de  $T_2$  à  $T_3 = T_0$ . Dans ce cas, l'évolution serait isentropique de  $1 \rightarrow 2$  puis quasi-statique et isochore de  $2 \rightarrow 3$  5)  $\Delta S_{2 \rightarrow 3}$  et  $\Delta S_{1 \rightarrow 3}$  ne sont pas modifiées car l'entropie est une fonction d'état **B.5**: 1) En appliquant le premier principe aux  $n$  moles de GP qui pénètrent dans le récipient de volume  $V$  :  $\frac{5.n.R}{2} (T_F - T_0) = p_0.V_0 = n.R.T_0$  en notant que le travail de l'atmosphère est monobare et déplace un volume  $V_0$  d'air. En explicitant, on établit que  $T_F = \frac{7}{5}T_0 = 420 K$  2) Avec  $p_F = p_0$ ,  $\Delta S = n.C_{p,mol}.ln\left(\frac{T_F}{T_0}\right) = 0,28 J.K^{-1}$ . L'évolution est adiabatique donc  $S^e = 0$  et  $S^c = \Delta S$  3) On vérifie que  $S^c > 0$  ce qui est accord avec le caractère irréversible de l'évolution **B.6** : 1)  $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = -n_1.R.ln\left(\frac{p_F}{p_{i1}}\right) - n_2.R.ln\left(\frac{p_F}{p_{i2}}\right) = 1,44 J.K^{-1}$  avec  $n_1 = 1,04$  et  $n_2 = 3,11$  moles 2) Le système composé par les 2 gaz est calorifugé donc  $S^e = 0$  et  $S^c = \Delta S$  3) On vérifie que  $S^c > 0$  en accord avec le caractère irréversible de l'évolution **B.7** : 1) et 2) cf B.9 3)  $\Delta S = (m_{eau} + m_{\acute{e}q}).C_m(eau).ln\left(\frac{T_{\acute{e}q}}{T_1}\right) + m(verre).C_m(verre).ln\left(\frac{T_{\acute{e}q}}{T_2}\right) = 0,75 J.K^{-1}$  avec  $m(verre) = 0,409 kg$  et  $C_m(verre) = 109 J.K^{-1}.kg^{-1}$ . Le système est calorifugé donc  $S^e = 0$  et  $S^c = \Delta S$  4) On vérifie que  $S^c > 0$  ce qui est en accord avec le caractère irréversible de l'évolution **B.8**: 1) Force résultante exercée sur la paroi mobile  $\vec{F}_{rés} = (p_G(t) - p_D(t)).S.\vec{u}_x$ . Sachant que l'évolution est adiabatique et réversible (oscillations de la paroi mobile), on peut dire qu'à chaque instant chacun des GP satisfait la relation de Laplace  $p.V^\gamma = cte$ . Soit  $p_G(t).V_G(t)^\gamma = p_0.V_0^\gamma$ . En explicitant :  $p_G(t) = p_0.\left(\frac{L_0}{L_0+x}\right)^\gamma = p_0.\left(1 - \frac{x}{L_0}\right)^\gamma$ . De la même manière, on montre que  $p_D(t) = p_0.\left(1 + \frac{x}{L_0}\right)^\gamma$ . Ainsi  $\vec{F}_{rés} = -\frac{2.\gamma.p_0.x.S}{L_0}.\vec{u}_x = -k.x.\vec{u}_x$  avec  $k = \frac{2.\gamma.p_0.S}{L_0}$  2) En appliquant le PFD à la cloison mobile, on établit l'équation d'un OH :  $\ddot{x} + \omega^2.x = 0$  avec  $\omega = \sqrt{\frac{k}{m}} = \frac{2.\pi}{T}$  En explicitant  $T = 2.\pi \sqrt{\frac{m.L_0}{2.\gamma.p_0.S}}$  3) A.N.:  $\gamma = \frac{2.\pi^2.m.L_0}{p_0.S.T^2} = 1,7$  : GPM