

TD 24 : Deuxième principe - corrigé

★ Exercice 1 : Chauffage d'une masse d'eau sur une cuisinière

L'eau liquide est une phase condensée donc $\Delta S = mc \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) = 939 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ ($m = 1 \text{ kg}$ puisqu'il s'agit d'un litre).

L'eau est en contact thermique avec un thermostat de température T_c donc l'entropie échangée vaut $S_e = \frac{Q}{T_c}$. Pour déterminer Q , on applique à l'eau le premier principe de la thermodynamique :

$$Q = \Delta U = mc(T_f - T_i) \iff S_e = \frac{mc(T_f - T_i)}{T_c} = 305 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

Enfin, on applique le deuxième principe à la transformation de l'eau pour déterminer l'entropie créée :

$$S_c = \Delta S - S_e = 634 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

Le taux d'irréversibilité vaut $\frac{S_c}{\Delta S} = 0,675$.

★ Exercice 2 : Transformation isotherme d'un gaz parfait

1. On applique le premier principe au gaz parfait. Puisque la transformation est isotherme, $\Delta U = 0$:

$$Q = -W = nRT_0 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

2. On applique le deuxième principe au gaz parfait :

$$S_c = \Delta S - S_e$$

avec $\Delta S = nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$ et $S_e = \frac{Q}{T_0}$ (contact thermique avec un thermostat de température T_0) :

$$S_c = nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) - nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = 0$$

Une transformation isotherme d'un gaz parfait est réversible.

★ Exercice 3 : Détente de Joule Gay-Lussac d'un gaz parfait

1. Une transformation de Joule-Gay-Lussac est brutale, on peut donc prévoir qu'elle ne sera pas réversible. Démontrons-le par le calcul. On applique le deuxième principe au gaz parfait :

$$S_c = \Delta S - S_e = nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

Ici, $S_e = 0$ car la transformation est adiabatique. $S_c > 0$ car $V_f > V_i$ donc la transformation est irréversible.

2. On va considérer l'une des transformations élémentaires, qui amène le volume du gaz parfait de V_k à V_{k+1} . D'après le résultat de la question précédente, $S_{c,k} = nR \ln\left(\frac{V_{k+1}}{V_k}\right)$. Pour déterminer l'entropie totale créée au cours de ces N transformations successives, on somme les entropies créées au cours de chaque transformation :

$$S_c = \sum_{k=0}^{N-1} S_{c,k} = nR \left[\ln\left(\frac{V_1}{V_0}\right) + \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) + \dots + \ln\left(\frac{V_{N-1}}{V_{N-2}}\right) + \ln\left(\frac{V_N}{V_{N-1}}\right) \right] = nR \ln\left[\frac{V_1}{V_0} \cdot \frac{V_2}{V_1} \cdot \dots \cdot \frac{V_{N-1}}{V_{N-2}} \cdot \frac{V_N}{V_{N-1}}\right]$$

Dans cette dernière expression, après simplification, on aboutit à l'expression suivante :

$$S_c = nR \ln\left(\frac{V_N}{V_0}\right) = nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

L'expression de l'entropie créée est identique au cas de la détente unique de V_i à V_f ! Réaliser une détente de Joule-Gay-Lussac infiniment lente en la fractionnant ne permet donc pas de la rendre réversible.

★★ Exercice 4 : Bilan entropique d'un mélange de deux gaz parfait

1. On applique le premier principe de la thermodynamique au système $\{\text{O}_2 + \text{N}_2\}$. Comme l'enceinte est indéformable ($W = 0$) et calorifugée ($Q = 0$), l'énergie interne du système se conserve au cours de la transformation :

$$\Delta U = 0 = \Delta U_{\text{O}_2} + \Delta U_{\text{N}_2} = \frac{n_2 R}{\gamma-1} (T_f - T_2) + \frac{n_1 R}{\gamma-1} (T_f - T_1)$$

Le diazote et le dioxygène sont deux gaz parfaits diatomiques, ils ont donc le même coefficient $\gamma = 1,4$. Par conséquent, la conservation de l'énergie interne implique que :

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

On applique la loi des gaz parfaits au mélange $\{\text{O}_2 + \text{N}_2\}$ dans l'état final :

$$P_f = \frac{(n_1 + n_2) R T_f}{V_1 + V_2} = \frac{(n_1 T_1 + n_2 T_2) R}{V_1 + V_2} = \frac{P_1 V_1 + P_2 V_2}{V_1 + V_2}$$

2. Dans le cas où $T_1 = T_2$, $V_1 = V_2$ et $n_1 = n_2 = 1 \text{ mol}$, on obtient :

$$T_f = T_1 = T_2 \quad \text{et} \quad P_f = P_1 = P_2$$

On effectue le bilan entropique de la transformation :

$$\Delta S = \Delta S_{\text{O}_2} + \Delta S_{\text{N}_2} = n_1 R \ln\left(\frac{V_1 + V_2}{V_1}\right) + n_2 R \ln\left(\frac{V_1 + V_2}{V_2}\right) = 2R \ln 2$$

Comme la transformation est adiabatique : $S_e = 0$. Enfin, d'après le deuxième principe :

$$S_c = \Delta S = 2R \ln 2.$$

TD 24 : Deuxième principe - corrigé

La conclusion de cet exercice est que le mélange du diazote et du dioxygène est un phénomène irréversible, ce qui était attendu. Pourtant, ce calcul peut aboutir à un résultat surprenant. L'expression de l'entropie créée ne dépend pas de la nature chimique des gaz utilisés. Autrement dit, le deuxième principe prévoit que la transformation est également irréversible si les deux enceintes contiennent le même gaz. Pourtant, dans ce dernier cas, il n'y a pas de transformation lorsqu'on enlève la paroi et l'entropie créée devrait être nulle ! Cette observation est appelée le **paradoxe de Gibbs**.

★★ Exercice 5 : Contact thermique entre deux solides

1. Dans l'état final, les deux solides sont en équilibre thermique à la même température T_f . On applique le premier principe au système {solide 1 + solide 2}. Celui-ci est isolé donc :

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = 0 \iff C_1(T_f - T_{1i}) + C_2(T_f - T_{2i}) = 0 \iff T_f = \frac{C_1 T_{1i} + C_2 T_{2i}}{C_1 + C_2}$$

2. On applique le deuxième principe de la thermodynamique au même système :

$$S_c = \Delta S - S_e$$

avec $S_e = 0$ (système isolé donc transfo adiabatique).

$$S_c = C_1 \ln\left(\frac{T_f}{T_{1i}}\right) + C_2 \ln\left(\frac{T_f}{T_{2i}}\right)$$

L'AN donne $T_f = 346 \text{ K}$ et $S_c = 10,1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$. La transformation est **irréversible**.

3. Dans le cas où $C_1 = C_2 = C$, alors :

$$T_f = \frac{T_{1i} + T_{2i}}{2} \quad \text{et} \quad S_c = C \ln\left(\frac{T_f^2}{T_{1i} T_{2i}}\right) = C \ln\left[\frac{(T_{1i} + T_{2i})^2}{4 T_{1i} T_{2i}}\right]$$

On termine le raisonnement de la manière suivante. Supposons que $T_{1i} \neq T_{2i}$, alors :

$$(T_{1i} - T_{2i})^2 > 0 \iff (T_{1i} + T_{2i})^2 - 4 T_{1i} T_{2i} > 0 \iff \frac{(T_{1i} + T_{2i})^2}{4 T_{1i} T_{2i}} > 1 \iff S_c > 0$$

Quelles que soient les valeurs de T_{1i} et T_{2i} , la transformation est irréversible. On a exclu le cas où $T_{1i} = T_{2i}$ puisqu'alors il n'y a pas de transformation.

★★ Exercice 6 : Cycles d'un gaz parfait

1. La transformation $A \rightarrow B$ est isentropique et le système est un gaz parfait donc on peut appliquer les lois de Laplace :

$$P_A^{1-\gamma} T_A^\gamma = P_B^{1-\gamma} T_B^\gamma \iff P_B = P_A \left(\frac{T_A}{T_B}\right)^{\frac{\gamma}{1-\gamma}} = 10,0 \text{ bar}$$

$$T_A V_A^{\gamma-1} = T_B V_B^{\gamma-1} \iff V_B = V_A \left(\frac{T_A}{T_B}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}} = 79,9 \text{ cm}^3$$

2. La transformation $B \rightarrow C$ est isotherme donc :

$$P_B V_B = P_C V_A \iff P_C = \frac{P_B V_B}{V_A} = 1,93 \text{ bar}$$

3. Au cours de la transformation $B \rightarrow C$:

$$\Delta S_{BC} = nR \ln\left(\frac{V_A}{V_B}\right) = \frac{P_A V_A}{T_A} \ln\left(\frac{V_A}{V_B}\right) = 0,472 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

4. La transformation $C \rightarrow A$ est isochore donc :

$$\Delta S_{CA} = \frac{nR}{\gamma-1} \ln\left(\frac{T_A}{T_B}\right) = \frac{P_A V_A}{T_A(\gamma-1)} \ln\left(\frac{T_A}{T_B}\right) = -0,472 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

On applique le deuxième principe au gaz sur la transformation $C \rightarrow A$:

$$S_c = \Delta S_{CA} - S_e$$

avec $S_e = \frac{Q_{CA}}{T_A}$. On applique le premier principe au cours de cette transformation isochore :

$$Q_{CA} = \Delta U_{CA} = \frac{nR}{\gamma-1} (T_A - T_B) \iff S_c = \frac{P_A V_A}{T_A(\gamma-1)} \left[\ln\left(\frac{T_A}{T_B}\right) - 1 + \frac{T_B}{T_A} \right] = 0,196 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

TD 24 : Deuxième principe - corrigé

On déterminer enfin la température T_2 :

$$\frac{P_2 V_2}{T_2} = \frac{P_1 V_1}{T_1} \iff T_2 = T_1 \cdot \frac{P_2}{P_1} \cdot \frac{V_2}{V_1} = 262 \text{ K}$$

1.b) On applique le deuxième principe au gaz. La transformation est adiabatique donc $S_e = 0$:

$$S_c = \Delta S = \frac{nR}{\gamma-1} \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = 0,46 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

La transformation est irréversible, ce qui était prévisible puisqu'elle est brutale.

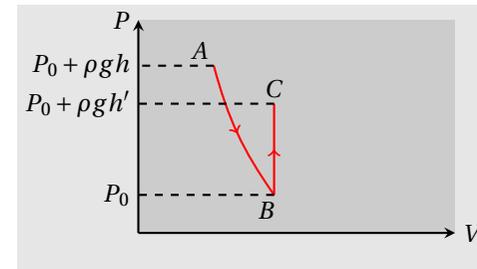
2. Désormais, la transformation est adiabatique et quasi-statique, elle est donc réversible (voir démo faite en cours). Par conséquent, $S_c = 0$ et on détermine les variables d'état finales en utilisant les lois de Laplace :

$$P_1^{1-\gamma} T_1^\gamma = P_0^{1-\gamma} T_2^\gamma \iff T_2 = T_1 \left(\frac{P_1}{P_0}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = 258 \text{ K}$$

$$P_1 V_1^\gamma = P_0 V_2^\gamma \iff \frac{V_2}{V_1} = \left(\frac{P_1}{P_0}\right)^{\frac{1}{\gamma}} = 1,34$$

★★ Exercice 9 : Mesure de γ par la méthode de Clément et Desormes

1. On représente le chemin suivi ci-dessous :



2. À l'équilibre hydrostatique dans les états A, B et C :

$$P_A = P_0 + \rho g h, \quad P_B = P_0 \quad \text{et} \quad P_C = P_0 + \rho g h'$$

D'après l'énoncé, on fait l'hypothèse que la surpression est faible, c'est-à-dire que $\rho g h \ll P_0$ et $\rho g h' \ll P_0$. Par ailleurs, puisque les parois du récipient sont diathermes, on peut dire que $T_A = T_C = T_{\text{ext}}$ (température de l'air extérieur).

La transformation $A \rightarrow B$ est adiabatique et réversible donc on peut utiliser les lois de Laplace :

$$P_A^{1-\gamma} T_A^\gamma = P_B^{1-\gamma} T_B^\gamma \iff \frac{T_{\text{ext}}}{T_B} = \left(\frac{P_A}{P_B}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = \left(1 + \frac{\rho g h}{P_0}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \approx 1 + \frac{\gamma-1}{\gamma} \cdot \frac{\rho g h}{P_0}$$

★★ Exercice 8 : Evolutions adiabatiques d'un gaz parfait

1. a) L'équilibre mécanique initial du piston impose que $P_1 = P_0 + \frac{mg}{S} = 1,5 \text{ bar}$. À l'état final, la masse est enlevée donc $P_2 = P_0 = 1 \text{ bar}$.

On applique le premier principe au gaz :

$$\Delta U = W$$

avec $\Delta U = \frac{nR}{\gamma-1} (T_2 - T_1) = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\gamma-1}$ et $W = -\int P_{\text{ext}} dV = -P_0 (V_2 - V_1)$ (à partir du moment où on enlève brutalement la masse m , la pression extérieure est constante et vaut P_0).

$$\frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\gamma-1} = -P_0 (V_2 - V_1) \iff \frac{V_2}{V_1} = 1 - \frac{1}{\gamma} + \frac{P_1}{\gamma P_0} = 1,36$$

TD 24 : Deuxième principe - corrigé

On a établi la dernière expression en effectuant un développement limité au premier ordre, compte tenu du fait que $\frac{\rho g h}{P_0} \ll 1$.

3. La transformation $B \rightarrow C$ est isochore, donc :

$$\begin{aligned} \frac{T_B}{P_B} &= \frac{T_C}{P_C} \\ \Leftrightarrow P_0 + \rho g h' &= \frac{T_{\text{ext}}}{T_B} P_0 = \left(1 + \frac{\gamma - 1}{\gamma} \cdot \frac{\rho g h}{P_0}\right) P_0 \\ \Leftrightarrow 1 + \frac{\rho g h'}{P_0} &= 1 + \frac{\gamma - 1}{\gamma} \cdot \frac{\rho g h}{P_0} \end{aligned}$$

Après simplification, on aboutit à :

$$h' = \frac{\gamma - 1}{\gamma} h \Leftrightarrow \boxed{\gamma = \frac{h}{h - h'} = 1,38}$$

★★ Exercice 10 : Contact thermique avec un thermostat

1. On applique le premier principe au solide :

$$Q = \Delta U = C(T_f - T_i)$$

On applique le deuxième principe au solide :

$$S_c = \Delta S - S_e$$

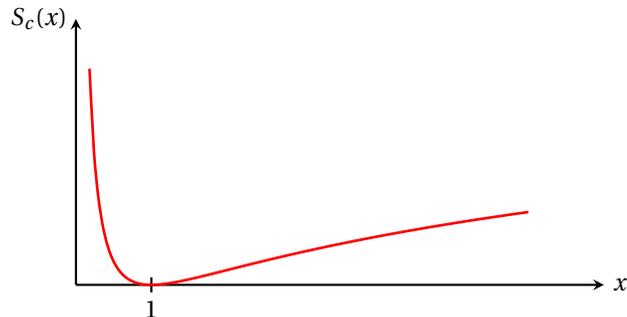
avec $\Delta S = C \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right)$ et $S_e = \frac{Q}{T_f} = C\left(1 - \frac{T_i}{T_f}\right)$.

$$\boxed{S_c = C \left[\ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) - 1 + \frac{T_i}{T_f} \right]}$$

2. On étudie les variations de la fonction $S_c(x) = C \left[\ln x - 1 + \frac{1}{x} \right]$.

$$S'_c(x) = C \left(\frac{1}{x} - \frac{1}{x^2} \right) = \frac{C(x-1)}{x^2}$$

$S_c(x)$ est décroissante pour $0 < x \leq 1$ et croissante pour $x \geq 1$. Elle est donc minimale en $x = 1$ et $S_c(x = 1) = 0$. On trace ci-dessous son allure :



L'entropie créée est strictement positive (sauf si $x = 1$ mais dans ce cas il n'y a pas de transformation). Cela signifie que le transfert thermique qui a lieu entre le thermostat et le solide au cours de la transformation est un phénomène irréversible (logique).

3. $\boxed{\Delta S = -10,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}}$ et $\boxed{S_c = 1,2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}}$.

4. On considère la transformation qui amène le solide de T_{k-1} à T_k (contact thermique avec le thermostat de température T_k). D'après le résultat de la question 1, on écrit :

$$S_{c,k} = C \left[\ln\left(\frac{T_k}{T_{k-1}}\right) - 1 + \frac{T_{k-1}}{T_k} \right] = C \left[\ln \varepsilon - 1 + \frac{1}{\varepsilon} \right]$$

On remarque que l'entropie créée ne dépend pas de k . Par conséquent, l'entropie totale créée au cours de ces N transformations vaut :

$$S_c = NC \left[\ln \varepsilon - 1 + \frac{1}{\varepsilon} \right] = NC \left[\ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right)^{\frac{1}{N}} - 1 + \left(\frac{T_f}{T_i}\right)^{-\frac{1}{N}} \right] = \boxed{NC \left[\frac{1}{N} \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) - 1 + \left(\frac{T_f}{T_i}\right)^{-\frac{1}{N}} \right]}$$

On passe à la forme exponentielle pour écrire un développement limité de $\left(\frac{T_f}{T_i}\right)^{-\frac{1}{N}}$, et on rappelle que pour $\varepsilon \ll 1$: $e^\varepsilon \approx 1 + \varepsilon + \frac{\varepsilon^2}{2}$:

$$\left(\frac{T_f}{T_i}\right)^{-\frac{1}{N}} = \exp\left[-\frac{1}{N} \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right)\right] \approx 1 - \frac{1}{N} \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) + \frac{1}{2N^2} \left(\ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right)\right)^2$$

On injecte cette expression dans celle de l'entropie créée :

$$S_c \approx NC \left[\frac{1}{N} \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) - \cancel{\gamma} + \cancel{\gamma} - \frac{1}{N} \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) + \frac{1}{2N^2} \left(\ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right)\right)^2 \right] = \boxed{\frac{C}{2N} \left(\ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right)\right)^2}$$

D'après l'expression obtenue, $S_c \xrightarrow[N \rightarrow \infty]{} 0$. Par conséquent, **rendre la transformation infiniment lente en la fractionnant permet de la rendre réversible !** Ce n'était pas du tout évident à prévoir car ces transformations s'effectuent chacune grâce à un transfert thermique, a priori irréversible.

★★★ Exercice 11 : Détente d'un gaz comprimé par un ressort

Lorsque l'on relâche le piston, le gaz se détend et le ressort se comprime, donc le volume du gaz augmente. On s'attend à ce que cette transformation, brutale, soit irréversible.

On étudie l'équilibre mécanique du piston à l'état final. Le piston est soumis à la force de pression exercée par le gaz et à la force de rappel élastique du ressort. On note $x = |\ell - \ell_0|$ l'allongement du ressort. À l'équilibre, $\sum \vec{F}_{\text{ext}} = \vec{0}$. On projette sur un axe horizontal, ce qui donne :

$$kx = P_2 S$$

Où S est la section du piston. On remarque que $xS = V_2 - V_1 = (a - 1)V_1$ est le volume déplacé par le piston au cours de la transformation. On en déduit que :

$$\frac{k(a-1)V_1}{S} = P_2 S \Leftrightarrow P_2 = \frac{k(a-1)V_1}{S^2} \quad (1)$$

TD 24 : Deuxième principe - corrigé

On applique le premier principe au système {gaz + piston + ressort} :

$$\Delta(U + E_p) = \Delta U_{\text{gaz}} + \Delta E_{p,\text{piston}} = 0$$

car $W = 0$ (cylindre indéformable) et $Q = 0$ (cylindre calorifugé). On remarque qu'ici $\Delta E_c = 0$ car le système est au repos macroscopique dans l'état initial et dans l'état final.

$$\Delta U_{\text{gaz}} = \frac{3}{2} nR(T_2 - T_1) = \frac{3}{2} (P_2 V_2 - P_1 V_1)$$

$$\Delta E_{p,\text{piston}} = \frac{1}{2} kx^2 = \frac{1}{2} k \frac{(a-1)^2 V_1^2}{S^2} = \frac{a-1}{2} \cdot V_1 \cdot \underbrace{\frac{(a-1) k V_1}{S^2}}_{P_2}$$

On réécrit le premier principe :

$$\begin{aligned} \frac{3}{2} (P_2 V_2 - P_1 V_1) + \frac{(a-1) P_2 V_1}{2} &= 0 \\ \Leftrightarrow \frac{3}{2} (a P_2 V_1 - P_1 V_1) + \frac{(a-1) P_2 V_1}{2} &= 0 \\ \Leftrightarrow \frac{3}{2} \left(a \frac{P_2}{P_1} - 1 \right) + \frac{(a-1) P_2}{2 P_1} &= 0 \\ \Leftrightarrow \frac{P_2}{P_1} \left(\frac{3a}{2} + \frac{a-1}{2} \right) &= \frac{3}{2} \end{aligned}$$

On aboutit finalement aux résultats suivants :

$$\boxed{\frac{P_2}{P_1} = \frac{3}{4a-1}} \quad \text{et} \quad \boxed{\frac{T_2}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{P_1 V_1} = \frac{3a}{4a-1}}$$

Les AN donnent $\boxed{P_2 = 0,27 \text{ bar}}$ et $\boxed{T_2 = 245 \text{ K}}$. On détermine enfin l'entropie créée au cours de cette transformation. En appliquant le deuxième principe au système {gaz + cylindre + piston}, et en négligeant les capacités thermiques du piston et du cylindre, on obtient :

$$\boxed{S_c = \Delta S_{\text{gaz}} = \frac{3}{2} nR \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = 6,6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}}$$

Il n'y a pas d'entropie échangée puisque le cylindre est calorifugé ($Q = 0$). L'entropie créée est strictement positive donc la transformation est irréversible, comme nous l'avions prévu au début de l'exercice.