

Application 1

1. On applique le premier principe au gaz : $\Delta U = W + Q$, avec $\Delta U = 0$ car la transformation est isotherme.

On trouve alors $Q = -W = nRT_0 \ln \frac{V_2}{V_1}$.

2. On applique le second principe au gaz : $S_c = \Delta S - S_e$. Le gaz est en contact thermique avec un thermostat donc l'entropie échangée vaut $S_e = \frac{Q}{T_0} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$. La variation d'entropie, pour cette transformation isotherme, vaut : $\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$. On conclut que $S_c = 0$, **la transformation est réversible**.

Application 2

1. À l'état final le solide est de même température T_0 que le thermostat. On applique le premier principe au solide : $\Delta U = W + Q$. Le volume d'un solide est constant donc $W = 0$, ainsi $Q = \Delta U = C(T_0 - T_1)$.

2. On applique le second principe au solide :

$$S_c = \Delta S - S_e = C \ln \frac{T_0}{T_1} - \frac{Q}{T_0} = C \ln \frac{T_0}{T_1} - C \left(1 - \frac{T_1}{T_0}\right) \Rightarrow S_c = C(x - 1 - \ln x)$$

3. On dérive : $S'_c(x) = C \left(1 - \frac{1}{x}\right)$, puis on dresse le tableau de variations de cette fonction.

x	0	1	$+\infty$
$S'_c(x)$		0	
	—	+	+
S_c			

$\swarrow$ 0 $\searrow$

L'entropie créée est minimale et s'annule en $x = 1$, c'est-à-dire pour $T_1 = T_0$. On conclut que pour toute température initiale T_1 différente de T_0 , l'entropie créée est strictement positive donc la transformation est irréversible.

Application 3

1. Chaque étape est une transformation de Joule-Gay-Lussac passant du volume V_{k-1} au volume V_k . Par un calcul semblable à celui de l'exemple 1 on trouve que $S_c = nR \ln \frac{V_k}{V_{k-1}}$.

2. On calcule l'entropie créée totale en additionnant les contributions de chaque transformation :

$$S_c = \sum_{k=1}^N S_{c,k} = nR \sum_{k=1}^N (\ln V_k - \ln V_{k-1})$$

La simplification de cette somme télescopique conduit à : $S_c = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$.

3. L'entropie créée est indépendante du nombre de détente effectuées. L'expression est même identique à celle d'une détente réalisée en une seule étape de V_i à V_f . On conclut qu'il est impossible de rendre la détente de Joule-Gay-Lussac réversible, même en l'effectuant de façon quasi-statique.

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

L'eau liquide est une phase condensée donc $\Delta S = mc \ln \left(\frac{T_f}{T_i}\right)$ ($m = 1$ 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 :

$$Q = \Delta U = mc(T_f - T_i) \iff S_e = \frac{mc(T_f - T_i)}{T_c}$$

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

$$S_c = \Delta S - S_e = 633 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

★★ Exercice 2 : 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 :

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

2. Dans le cas où $T_1 = T_2$, $V_1 = V_2$ et $n_1 = n_2 = 1$ mol, on obtient : $T_f = T_1 = T_2$ et $P_f = P_1 = P_2$.

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 23 : Second 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 3 : 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 4 : 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 $C \rightarrow A$:

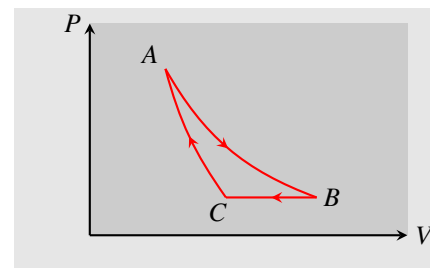
$$S_c = \Delta S_{CA} - S_e$$

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

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

★★ Exercice 5 : Sens d'un cycle monotherme

1. On représente le cycle ci-dessous :



Remarque : Pour justifier que la transformation $B \rightarrow C$ est une compression, on rappelle qu'au point A, la pente de l'isentropique $C \rightarrow A$ (adiabatique et réversible) doit être supérieure (en valeur absolue) à la pente de l'isotherme $A \rightarrow B$.

Le cycle est parcouru dans le sens horaire, donc il est **moteur**.

TD 23 : Second principe - corrigé

2. La transformation $A \rightarrow B$ est une isotherme d'un gaz parfait, c'est donc une transformation **réversible** (voir exo 2 pour la démo). Par conséquent, $S_c = 0$.

3. La transformation $C \rightarrow A$ est adiabatique et réversible. Le système est un gaz parfait, donc on peut appliquer les lois de Laplace, en notant que $P_C = P_B = 1 \text{ bar}$:

$$P_A^{1-\gamma} T_A^\gamma = P_B^{1-\gamma} T_C^\gamma \iff T_C = T_A \left(\frac{P_A}{P_B} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = 2^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} T_A = 246 \text{ K}$$

On applique le premier principe à la transformation $B \rightarrow C$ isobare :

$$Q_{BC} = \Delta H_{BC} = \frac{\gamma n R}{\gamma - 1} (T_C - T_A) = -1,57 \text{ kJ}$$

La transformation $B \rightarrow C$ est isobare donc :

$$W_{BC} = -\Delta(PV) = -\Delta(nRT) = nR(T_A - T_C) = 449 \text{ J}$$

Au cours de $B \rightarrow C$, le système reste en contact thermique avec le thermostat de température T_T , donc l'entropie échangée vaut : $S_e = \frac{Q_{BC}}{T_T} = -5,24 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$. On applique le deuxième principe au gaz au cours de $B \rightarrow C$: $S_c = \Delta S_{BC} - S_e$ avec $\Delta S_{BC} = \frac{\gamma n R}{\gamma - 1} \ln \left(\frac{T_C}{T_A} \right) = -5,77 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$. Finalement, on obtient $S_c = -0,53 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$.

4. Les transformations $A \rightarrow B$ et $C \rightarrow A$ sont réversibles donc l'entropie créée sur un cycle vaut $S_{c,\text{cycle}} = -0,53 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$. L'entropie créée est strictement négative, ce qui signifie que le cycle étudié n'est pas réalisable. En revanche, le cycle inverse l'est puisqu'alors, on aura $S_{c,\text{cycle}} = 0,53 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} > 0$.

★★ Exercice 6 : 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).

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

On détermine 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 7 : Contact thermique avec un thermostat

1. On applique le premier principe au solide :

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

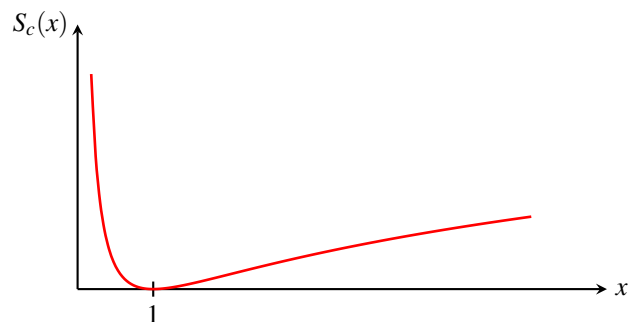
On applique le deuxième principe au solide : $S_c = \Delta S - S_e$ avec $\Delta S = C \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right)$ et $S_e = \frac{Q}{T_f} = C \left(1 - \frac{T_i}{T_f} \right)$.

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

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

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

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

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 $\varepsilon \ll 1$: $e^\varepsilon \simeq 1 + \varepsilon + \frac{\varepsilon^2}{2}$:

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

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

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

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.