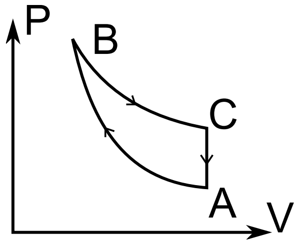
TD Thermodynamique n° 5

Second principe de la thermodynamique

Capacités exigibles :

- Définir un système fermé et établir pour ce système un bilan entropique ◐.
- Relier l'existence d'une entropie créée à une ou plusieurs causes physiques de l'irréversibilité ✠.
- Exploiter l'extensivité de l'entropie ☼.
- Connaître la loi de Laplace et ses conditions d'application ¤.
- Connaître et utiliser la relation entre les variations d'entropie et d'enthalpie associée à une transition de phase ⋈.

Exercice 1 Transformation cyclique d'un gaz parfait ◐✠¤



Une masse constante de gaz parfait, dont le rapport des capacités thermiques à pression et à volume constants est $\gamma = 1,4$, parcourt le cycle représenté ci-contre. Le gaz initialement dans l'état A caractérisé par une pression $P_A = 1,00\ bar$, une température $T_A = 144,4\ K$ et un volume $V_A = 414\ cm^3$, subit une évolution isentropique qui l'amène à la température $T_B = 278,8\ K$.

1. Calculer la pression P_B et le volume V_B dans l'état B
2. Le gaz est mis en contact avec une source à la température T_B et subit une détente isotherme réversible qui ramène son volume à sa valeur initiale V_A. Calculer la pression à l'état C.
3. Calculer la variation d'entropie ΔS_{BC} au cours de la transformation $B \to C$.
4. Le gaz dans l'état C est alors mis en contact avec une source à la température T_A tandis que son volume est maintenu constant. Calculer la variation d'entropie ΔS_{CA} et l'entropie crée S_c au cours de la transformation $C \to A$.

Exercice 2 Capacité thermique du verre*** ☼⋈✠◐

On donne la capacité thermique massique de l'eau : $c_{eau} = 4,18\ J.K^{-1}.g^{-1}$. On désire mesurer la capacité thermique massique du verre par une expérience de calorimétrie à pression constante.

1. Quelle est la fonction d'état à utiliser dans ce cas ?
2. On place $N = 40$ petites billes de verre identiques dans un four maintenu à une température $t_1 = 80°C$ et on attend l'équilibre thermique. Chaque petite bille a un diamètre $\delta = 1\ cm$. La densité du verre par rapport à l'eau est $d = 2,5$. On plonge ensuite ces petites billes dans un calorimètre de masse équivalente en eau $m_{eq} = 20\ g$ dans lequel on a placé initialement une masse $M = 100\ g$ d'eau à $t_2 = 20°C$. On néglige toute fuite thermique. La température du mélange à l'équilibre est $t_{eq} = 25°C$. En déduire l'expression littérale et la valeur numérique de la capacité thermique massique du verre, que l'on notera c. On rappelle que la masse volumique de l'eau est $\rho_{eau} = 1000\ kg.m^{-3}$.
3. On veut montrer à partir du second principe que la transformation réalisée ci-dessus est irréversible. Rappeler la relation donnant la variation d'entropie ΔS d'une phase condensée idéale de capacité thermique C en fonction de la température initiale T_i et de la température finale T_f.
4. Donner l'expression littérale et la valeur numérique de la variation d'entropie du système {billes + calorimètre+eau} pour la transformation précédente. Conclure quant à la réversibilité de la transformation.

Exercice 3 Mise en contact avec un thermostat ◐✠

Une masse $m = 1,00\ kg$ d'eau liquide à $T_0 = 273\ K$ est mise en contact avec un thermostat à $T_f = 300\ K$. La capacité thermique massique de l'eau est $c = 4,18.10^3\ J.kg^{-1}.K^{-1}$.

1. Calculer l'entropie créée. Quelle est la cause de la création d'entropie ?
2. On suppose maintenant que l'eau est d'abord mise en contact avec un premier thermostat à la température $T_1 = 285\ K$ jusqu'à ce qu'elle atteigne cette température, puis elle est mise en contact avec le thermostat à T_f. Calculer de nouveau l'entropie créée. Pourquoi trouve-t-on une valeur inférieure à celle de la question précédente ?
3. On opère maintenant en N étapes : l'eau, initialement à $T_0 = 273\ K$, est mise en contact avec N thermostats de température T_i vérifiant $\frac{T_i}{T_{i-1}} = a = cste$ et $T_N = T_f = 300\ K$. Calculer l'entropie créée. Que devient-elle quand N tend vers l'infini ? Pourquoi ?

Exercice 4 Entrée d'air dans un récipient vide ¤◐✠

Un récipient de volume V_1, fermé par une vanne, dont les parois (ainsi que la vanne) sont supposés calorifugées est initialement vide. Il est placé dans l'air ambiant assimilé à un gaz parfait : $\gamma = 1,4$ à la température $T_0 = 293\ K$ et à la pression $P_0 = 1,00\ bar$. On ouvre la vanne, l'air pénètre très rapidement dans le récipient, on referme la vanne lorsque l'équilibre de pression est réalisé. Après un certain temps, l'air dans le récipient se retrouve dans état d'équilibre à la température T_1.

1. Calculer T_1 en fonction de T_0 et γ, puis faire un bilan entropique et conclure.

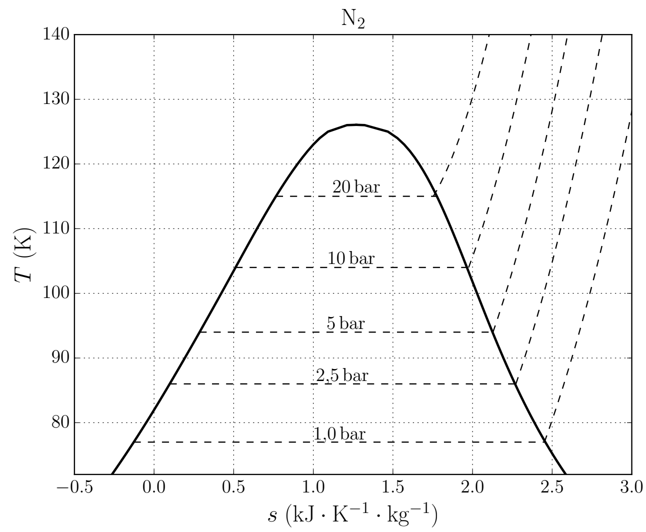
Exercice 5 Cessation d'un état métastable ☼⋈

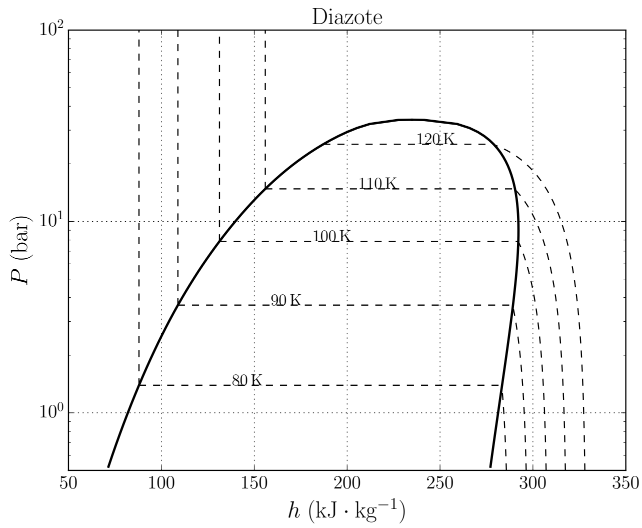
Dans un calorimètre thermiquement isolé et de capacité thermique négligeable, on place une masse $m = 1,00\ kg$ d'eau en état surfondu, c'est à dire liquide à une température $T = 263\ K$ inférieure à la température de changement d'état $T_0 = 273\ K$ à la même pression $P_0 = 1,01.10^5\ Pa$. L'introduction d'un germe cristallisé de glace, de masse négligeable, provoque la solidification partielle de l'eau. *Données :* chaleur latente massique de fusion de la glace à T_0 : $l_f(T_0) = 334\ kJ.kg^{-1}$, capacité thermique massique de l'eau liquide : $c_l = 4,18\ kJ.K^{-1}.kg^{-1}$, capacité thermique massique de la glace : $c_g = 2,09\ kJ.K^{-1}.kg^{-1}$.

1. Quelle est la température finale T_f à l'équilibre ?
2. À quelle variation de fonction d'état le transfert thermique subi par l'eau s'identifie-t-il ?
3. Déterminer puis calculer la masse m_s d'eau solidifiée.
4. Calculer la variation d'entropie ΔS de l'eau.

Exercice 6 Les aventures de Lazare Ott ☼⋈✠◐

Lazare Ott, jeune physicien prodige, décide de faire subir à une masse $m = 0{,}5\,\mathrm{kg}$ d'azote diverses transformations, en vue d'étudier son comportement. Partant d'azote liquide dans un état de liquide saturant à $90\,\mathrm{K}$ (état (1)), il réalise une détente isenthalpique de ce liquide saturant, amenant ainsi l'azote dans l'état (2), avec $P_2 = 1{,}0\,\mathrm{bar}$. Par contact avec une source « chaude » à la température $T_c = 95\,\mathrm{K}$, il réalise une évolution isobare amenant l'azote dans l'état (3) de vapeur saturante, puis, par une compression isentropique, amène l'azote dans l'état (4) de pression $P_4 = 2{,}5\,\mathrm{bar}$.





1. Placer les quatre points (1), (2), (3), (4) sur les diagrammes $(P,\ h)$ et $(T,\ s)$ ci-dessus et tracer les différentes transformations subies par l'azote. On déterminera, si besoin est, le titre en vapeur des différents états.
2. Pour chacune des transformations $(i) \to (j)$, calculer la variation d'enthalpie ΔH_{ij} et la variation d'entropie ΔS_{ij} de l'azote.
3. Pour l'étape $(2) \to (3)$, effectuer un bilan entropique et conclure sur le caractère réversible ou non de cette transformation. Identifier les éventuelles causes d'irreversibilité.

Solutions des exercices

[1] *Réponses : 1)* $P_B = 10,0\ bar$, $V_B = 80\ cm^3$ *; 2)* $P_C = 1,93\ bar$ *; 3)* $\Delta S_{BC} = 0,47 J.K^{-1}$ *; 4)* $\Delta S_{CA} = -0,47\ J.K^{-1}$, $S_c = 0,2\ J.K^{-1}$

[2] *Réponses : 2)* $c = 0,87\ J.K^{-1}.g^{-1}$ *; 3)* $\Delta s = C \ln \frac{T_f}{T_i}$ *; 4)* $\Delta S = 0,77\ J.K^{-1}$

[3] *Réponses : 1)* $S_c = 18\ J.K^{-1}$ *; 2)* $S_c = 9,22\ J.K^{-1}$ *; 3)* $S_c = 0\ J.K^{-1}$

[4] *Réponses : 1)* $T_1 = 410,2\ K$ *; 2)* $\Delta S = \frac{nR\gamma}{\gamma - 1} \ln \gamma$

[5] *Réponses : 1)* $T_f = 273\ K$ *; 3)* $m_s = 0,125\ kg$ *; 4)* $\Delta S = 3,1\ J.K^{-1}$

[6] *Réponses : 1)* $\Delta S_{12} = 0{,}02\,\mathrm{kJ\,K^{-1}}$, $\Delta S_{23} = 1{,}1\,\mathrm{kJ\,K^{-1}}$ *; 3)* $S_{c23} = \Delta S_{23} - S_{e23} = 0{,}2\,\mathrm{kJ\,K^{-1}}$