

Données:  $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ 

## Corrigé

Exercice n°11.  $\Delta H_1 + \Delta H_2 = C_1 (T_f - T_1) + C_2 (T_f - T_2) = 0$  (transformation adiabatique).

On néglige ici, la capacité thermique du calorimètre.

$$T_f = (C_1 T_1 + C_2 T_2) / (C_1 + C_2)$$

2.  $\Delta S = C \ln(T_f/T_1)$  (corps solide)

Le solide est incompressible (son volume reste inchangé sous l'effet de la pression) et indilatable (son volume reste inchangé sous l'effet de la température).

Capacité thermique:  $C = C_V = C_P$ 

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = C_1 \ln(T_f/T_1) + C_2 \ln(T_f/T_2)$$

3.  $C_1 = C_2 = C$  alors  $\Delta S = C [\ln(T_f/T_1) + \ln(T_f/T_2)] = C \ln(T_f^2/T_1 T_2)$  avec  $T_f = (T_1 + T_2)/2$ 

$$\Delta S = C \ln\left(\frac{(T_1 + T_2)^2}{4 T_1 T_2}\right)$$

Remarque :

$$((T_1 + T_2)^2 > 4 T_1 T_2)$$

$$((T_1^2 + T_2^2 + 2 T_1 T_2) > 4 T_1 T_2)$$

$$(T_1^2 + T_2^2 - 2 T_1 T_2) > 0$$

$$(T_1 - T_2)^2 > 0 \text{ d'où } \Delta S > 0.$$

Ou encore,  $\Delta S = Q/T_S + S_{\text{créée}}$  or  $Q = 0$  (adiabatique) et  $S_{\text{créée}} > 0$  d'où  $\Delta S > 0$ Exercice n°2Gaz parfait:  $\Delta S = n C_{vm} \ln(T_f/T_{iVi}) + nR \ln(V_f/V_{iVf}) = n C_{pm} \ln(T_f/T_i) - nR \ln(P_f/P_{iPf})$ récipient indilatable (isochore):  $V_f = V_{iVf}$   $\Delta S = n C_{vm} \ln(T_f/T_{iVi}) + \cancel{nR \ln(V_f/V_{iVf})}$ 

$$\Delta S = n R / (\gamma - 1) \ln(T_f/T_{0Vi}) \quad \text{A.N.: } \Delta S = -1,18 \text{ J.K}^{-1}.$$

Entropie échangée:  $S_e = Q_{\text{ech}}/T_{\text{source}} = C_V (T_1 - T_0) / T_1 = nR / (\gamma - 1) \times (1 - T_0 / T_1).$ 

$$\text{A.N.: } S_e = -1,23 \text{ J.K}^{-1}.$$

Entropie de création:  $\Delta S = S_{\text{échange}} + S_{\text{création}}$ 

$$S_{\text{création}} = \Delta S - S_{\text{échange}} \quad \text{A.N.: } S_{\text{création}} = 0,05 \text{ J.K}^{-1}. \text{ Non nulle donc la réaction est irréversible.}$$

### Exercice n°3

1. Equilibre mécanique:  $P_1 = P_0 + Mg/S$

2. Transformation isotherme:  $\Delta U = W + Q = 0$  car  $\Delta U = 0$   $Q = -W$

$$W = -nRT_0 \ln(V_1/V_0) = nRT_0 \ln(P_1/P_0)$$

3.  $\Delta S = S_{\text{échange}} + S_{\text{création}}$  et  $\Delta S = n C_{vm} \ln(T_f/T_{iVf}) + nR \ln(V_f/V_{iVf}) = n C_{pm} \ln(T_f/T_i) - nR \ln(P_f/P_{iPf})$

$T_f = T_i$  d'où:  $\Delta S = nR \ln(V_f/V_{iVf}) = -nR \ln(P_f/P_{iPf})$ . Soit ici  $\Delta S = nR \ln(V_1/V_{0Vf}) = -nR \ln(P_1/P_{0Pf})$

$$S_{\text{création}} = \Delta S - S_{\text{échange}} = nR \ln(V_1/V_{0Vf}) - (nRT_0 \ln(V_1/V_0))/T_0 = 0 \text{ car } S_{\text{échange}} = Q/T_0 = -W/T_0$$

La transformation est donc réversible.

4. Si la transformation est brutale, on a  $P \neq P_{\text{ext}}$ . Cette transformation est monobare car  $P_{\text{ext}} = \text{Cte} = P_1$  (masse M toujours sur le piston).

$$W = -P_1 (V_1 - V_0) = P_1 V_0 - P_1 V_1 = P_1 nRT_0/P_0 - nRT_1 = P_1 nRT_0/P_0 - nRT_0 = nRT_0 (P_1/P_0 - 1)$$

$\Delta U = 0$  ( $T_f = T_i$ ) d'où  $Q = -W$  d'après le premier principe.

5.  $\Delta S = nR \ln(V_1/V_{0Vf}) = -nR \ln(P_1/P_{0Pf})$  car  $\Delta S$  ne dépend pas du chemin suivi (S est une fonction d'état).

$$S_{\text{échange}} = Q/T_0 = -W/T_0 = -nR(P_1/P_0 - 1) = nR(1 - P_1/P_0)$$

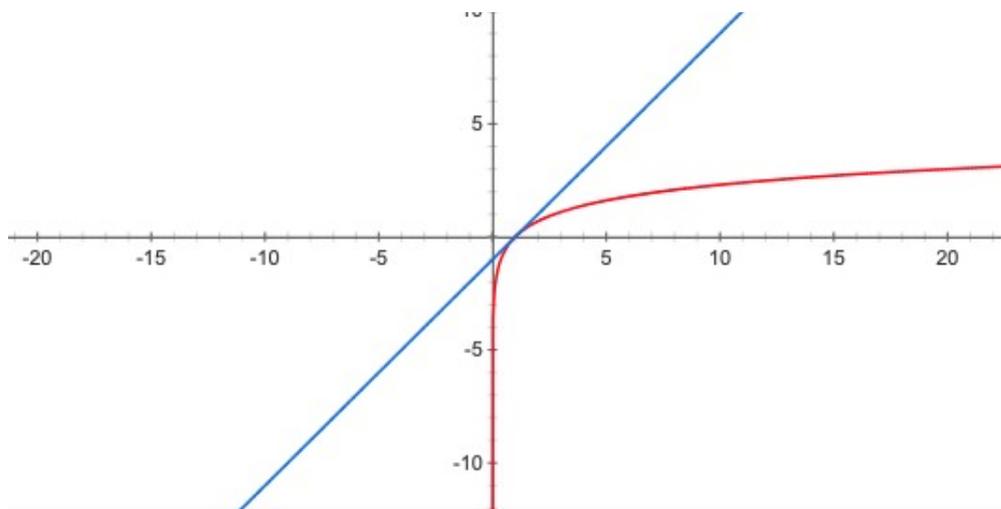
$$S_{\text{création}} = \Delta S - S_{\text{échange}} = nR \ln(P_0/P_{1Pf}) + nR(P_1/P_0 - 1) = nR(P_1/P_0 - 1) - nR \ln(P_1/P_0)$$

$$x = P_1/P_0$$

$x - 1$  est toujours au dessus de  $\ln x$  donc  $S_{\text{création}} > 0$ .

courbe bleue :  $x - 1$

courbe rouge :  $\ln x$



### Exercice n°4

1.  $S_{\text{création}} = \Delta S - S_{\text{échange}} = C \ln(T_f/T_i) - C_1 (T_f - T_i) / T_f$

$$S_{\text{création}} = 68,2 \text{ J.K}^{-1}.$$

2. En deux étapes:  $S_{\text{création}} = C \ln(T_1/T_0) - C_1 (T_1 - T_0) / T_1 + C \ln(T_f/T_1) - C_1 (T_f - T_1) / T_f$

$S_{\text{création}} = 35,2 \text{ J.K}^{-1}$ . On diminue l'entropie de création, donc on se rapproche de la réversibilité ( $S_{\text{création}} = 0$ ).

3. Pour s'approcher de la réversibilité, il faudrait de très nombreuses étapes intermédiaires de sorte que  $T_{\text{sys}} \approx T_{\text{thermostat}}$  à chaque étape.

### Exercice n°5

1.  $V_f = V_{\text{Vf}}$  (isochore) d'où  $\Delta S = n C_{\text{vm}} \ln(T_f/T_{\text{Vf}}) + n R \ln(V_f/V_i)$

$$\Delta S = n R / (\gamma - 1) \ln(T_1/T_{0\text{vi}}) \quad \Delta S = 0,083 \text{ J.K}^{-1}.$$

2.  $S_{\text{échange}} = Q_V/T_1 = \Delta U/T_1 = [n R / (\gamma - 1)(T_1 - T_{0\text{vi}})]/T_1 = n R / (\gamma - 1)(1 - T_{0\text{vi}}/T_1)$  car  $Q_V = \Delta U = C_v \Delta T$

$$S_{\text{échange}} = 0,079 \text{ J.K}^{-1}.$$

$$S_{\text{création}} = \Delta S - S_{\text{échange}} = n R / (\gamma - 1) [\ln(T_1/T_{0\text{vi}}) - (1 - T_{0\text{vi}}/T_1)]$$

$$S_{\text{création}} = 0,004 \text{ J.K}^{-1} > 0.$$