

Consignes :

Écrivez vos nom et prénom avant de commencer une nouvelle double feuille.

Tracez et laissez une marge de 1 cm environ à gauche de chaque page.

Encadrez la réponse définitive qui devra être sous forme de formule. Vous écrirez ensuite l'application numérique, précédée par « A.N. : », le cas échéant.

Documents : non autorisés.

Calculatrice : autorisée

Téléphone (même en remplacement de la calculatrice) : non autorisé

Attention : aucun échange ne sera autorisé entre étudiants (stylo, effaceur, calculatrice, etc.)

Soignez votre écriture : cela en facilitera la lecture et en accélèrera la correction.

Durée : 1h30

Questions et exercices de cours (8 pts) :

1. Exprimer l'égalité et l'inégalité de Clausius. Dans quels cas sont-elles applicables ?

$$\Delta S = \int \delta Q/T \text{ si la transformation est réversible}$$

$$\Delta S > \int \delta Q/T \text{ si la transformation est irréversible}$$

2. Dans la formule $\Delta S = S_e + S_c$

- a. Exprimer le terme S_e

$$S_e = \int \delta Q/T_{\text{échange}} = Q/T_{\text{échange}}$$

- b. Dans quels cas a-t-on ?

i. $S_c > 0$ si la transformation est irréversible

ii. $S_c = 0$ si la transformation est réversible

iii. $S_c < 0$ impossible

3. Dans quel cas a-t-on $\Delta S = 0 \Leftrightarrow$ transformation réversible ?

Dans le cas où le système est isolé $\Rightarrow S_e = 0 \Rightarrow \Delta S = S_c \Rightarrow (\Delta S = 0 \Leftrightarrow S_c = 0 \Leftrightarrow$ réversible).

4. Montrer qu'il est impossible d'avoir "le mouvement perpétuel", c'est-à-dire qu'il est impossible d'obtenir un moteur thermique à partir d'une seule source de chaleur (air ambiant par exemple), en :

- a. Écrivant le premier principe de la thermodynamique

$$\Delta U = W + Q = 0 \text{ avec } W < 0 \text{ (le moteur fournit du travail)} \Rightarrow Q > 0 \text{ (il reçoit de la chaleur)}$$

- b. Écrivant le deuxième principe de la thermodynamique

$$0 = \Delta S = S_e + S_c \geq S_e = \int \delta Q/T_{\text{échange}} = 1/T_{\text{échange}} \int \delta Q = Q/T_{\text{échange}} \text{ donc } Q \leq 0$$

D'où contradiction avec le résultat du premier principe

Exercice 1 (2 pts) :

Un cylindre vertical de section S , à parois diathermanes (qui laissent passer la chaleur), contient une mole d'un gaz parfait. Le cylindre est fermé par un piston sans masse.

La pression initiale du gaz est P_0 et sa température T_0 . L'atmosphère est aussi à la pression P_0 et à la température T_0 . Elle se comporte comme un thermostat.

On dépose brutalement sur le piston une masse m . La nouvelle pression d'équilibre est :

$$P_1 = P_0 + (m g / S)$$

$$\text{A.N. : } S = 100 \text{ cm}^2, m g = 1 \text{ kN}, P_0 = 1 \text{ bar}, T_0 = 300 \text{ K}$$

1. Déterminer $Sé_1$, l'entropie échangée par le cylindre lors de cette transformation. On notera $Sé_0$, l'entropie échangée par le thermostat.

$$Sé_1 = \int \delta Q_1 / T_{\text{échangeur}} = \int \delta Q_1 / T_0 = 1/T_0 \int \delta Q_1 = Q_1 / T_0 = -Q_0 / T_0 = -Sé_0$$

$$Q_1 = -W_1 = P_1 (V_1 - V_0) = P_1 V_1 - P_1 / P_0 P_0 V_0 = R T_0 (1 - P_1 / P_0) = -R T_0 m g / S / P_0$$

$$Sé_1 = -R m g / S / P_0 = -8,314 \times 1000 / 0,01 / 10^5 = -8,314 \text{ J/K}$$

Note : $P_1 = P_0 + m g / S = 1 \text{ bar} + 1000 / 10^{-2} = 10^5 \text{ Pa} + 100\,000 \text{ Pa} = 2 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 2 \text{ bar}$

Attention : toujours convertir les bar en Pa (rappel : 1 bar = 10^5 Pa)

2. Déterminer Sc_1 , l'entropie créée par le cylindre lors de cette transformation.

La transformation étant irréversible, on cherche un autre chemin qui sera réversible ; on choisit une transformation isotherme quasi statique, avec équilibre des pressions ($P_{\text{ext}} = P$)

$$\Delta S_1 = \int \delta Q_{\text{rév}_1} / T_0 = Q_{\text{rév}_1} / T_0 = -W_{\text{rév}_1} / T_0 = -R \ln(P_1 / P_0) = -R \ln(1 + m g / S / P_0) = -5,7628 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_0 = Sé_0 = -Sé_1 = R m g / S / P_0 = 8,314 \text{ J/K}$$

$$Sc_1 = Sé_0 + Sé_1 + Sc_1 = \Delta S_0 + \Delta S_1 = R m g / S / P_0 - R \ln(1 + m g / S / P_0) = R (x - \ln(1+x))$$

$$\text{Où } x = m g / S / P_0 = 1000 / 0,01 / 10^5 = 1$$

$$Sc_1 = R (x - \ln(1+x)) = 8,314 (1 - \ln(2)) = 2,5512 \text{ J/K}$$

$$P T_0 - n P_0 P_1 / P_0 = \frac{F}{S} \frac{m g}{S} = P$$

Exercice 2 (2 pts) :

On possède un morceau de fer chauffé à $T_1 = 60^\circ\text{C}$ dont on donne les caractéristiques suivantes : $m = 100 \text{ g}$, $C = 500 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (supposé indépendant de la température dans le domaine envisagé ici). On plonge ce morceau de fer, pour le refroidir, dans un bac d'eau à la température $T_0 = 10^\circ\text{C}$. La masse de l'eau est suffisamment grande pour que le bac d'eau réagisse comme un "source de chaleur", c'est-à-dire comme un thermostat. Les deux corps n'échangent aucune chaleur avec le reste de l'univers.

1. Calculer la variation d'entropie ΔS_1 du morceau de fer lorsque sa température passe de T_1 à T_0 . Est-ce que le fer a reçu de l'entropie ?

La transformation étant irréversible, on cherche un autre chemin qui sera réversible.

On choisit une transformation quasi statique, avec équilibre des températures ($T_{\text{ext}} = T$).

On utilise donc plusieurs ($n-1$) thermostats à températures $T(i)$ proches situées entre T_1 et T_0 .

$$\text{Ex : } T(0) = T_1, T(1) = T_1 + (T_0 - T_1) / n, T(2) = T_1 + (T_0 - T_1) 2 / n, \dots, T(i) = T_1 + (T_0 - T_1) i / n, \dots, T(n) = T_0.$$

On plonge alors le corps successivement dans les thermostats en allant du plus chaud

$T(1) = T_1 + (T_0 - T_1) / n$ au plus froid $T(n) = T_0$, pour n assez grand afin que $|T_0 - T_1|$ soit petit.

$$\Delta S_1 = \int \delta Q_{\text{rév}_1} / T = \int dU_1 / T = \int m C dT / T = m C \int dT / T = m C \ln(T_0 / T_1) = -8,1348 \text{ J/K}$$

Non, le fer a cédé (perdu) de l'entropie.

Attention : toujours exprimer les températures en Kelvin : $T(\text{K}) = T(^{\circ}\text{C}) + 273,15$

2. Calculer l'entropie créée Sc_1 . La transformation est-elle réversible ou irréversible ?

$$\Delta S_0 = \int \delta Q_0 / T_0 = Q_0 / T_0 = -Q_1 / T_0 = -\Delta U_1 / T_0 = m C (T_1 - T_0) / T_0 = 8,8339 \text{ J/K}$$

$$Sc_1 = \Delta S_1 + \Delta S_0 = m C (T_1 / T_0 - 1 - \ln(T_1 / T_0)) = 0,6991 \text{ J/K} \Rightarrow \text{transformation irréversible}$$

Exercice 3 (5 pts) :

On possède un morceau de fer froid 1 de masse $m_1 = 100 \text{ g}$ à la température $T_{11} = 0^\circ\text{C}$. On le met en contact thermique avec un morceau de cuivre chaud 2 de masse $m_2 = 100 \text{ g}$ à la température $T_{12} = 100^\circ\text{C}$. On donne pour le fer $C_1 = 460 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ et pour le cuivre $C_2 = 385 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Les 2 morceaux de métal 1+2 forment un système isolé (pas d'échange d'énergie avec l'extérieur).

- En appliquant le premier principe de la thermodynamique relatif au système 1+2, prouvez que $Q_1 + Q_2 = 0$
 $\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = 0$ car le système est isolé
 $\Delta U_1 = Q_1$ car $W_1 = 0$ pour un solide
 $\Delta U_2 = Q_2$ car $W_2 = 0$ pour un solide
 Donc $Q_1 + Q_2 = 0$
- Calculer la température finale T_f des 2 corps en équilibre thermique.
 $0 = m_1 c_{p1} (T_f - T_{1i}) + m_2 c_{p2} (T_f - T_{2i}) = m_1 c_{p1} T_f + m_2 c_{p2} T_f - m_1 c_{p1} T_{1i} - m_2 c_{p2} T_{2i}$
 $T_f = (m_1 c_{p1} T_{1i} + m_2 c_{p2} T_{2i}) / (m_1 c_{p1} + m_2 c_{p2}) = (460 \times 273 + 385 \times 373) / (460 + 385) = 318,6 \text{ K} = 45,6^\circ \text{C}$
- Calculer la variation d'entropie ΔS_1 du corps froid. A-t-il perdu ou reçu de l'entropie ?
 La transformation étant irréversible, on cherche un autre chemin qui sera réversible.
 On choisit une transformation quasi statique, avec équilibre des températures ($T_{\text{ext}} = T$).
 $\Delta S_1 = \int \delta Q_1 / T = \int m_1 c_{p1} dT_1 / T_1 = m_1 c_{p1} \int dT_1 / T_1 = m_1 c_{p1} \ln(T_f / T_{1i}) = 7,1054 \text{ J/K}$
 Le corps froid a reçu de l'entropie.
- Calculer la variation d'entropie ΔS_2 du corps chaud. A-t-il perdu ou reçu de l'entropie ?
 La transformation étant irréversible, on cherche un autre chemin qui sera réversible.
 On choisit une transformation quasi statique, avec équilibre des températures ($T_{\text{ext}} = T$).
 $\Delta S_2 = \int \delta Q_2 / T = \int m_2 c_{p2} dT_2 / T_2 = m_2 c_{p2} \int dT_2 / T_2 = m_2 c_{p2} \ln(T_f / T_{2i}) = -6,0692 \text{ J/K}$
 Le corps chaud a perdu de l'entropie.
- Qu'exprime le terme $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$? La transformation est-elle réversible ou irréversible ?
 Le terme $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = S_c$ est l'entropie créée dans les deux corps, puisque l'ensemble 1+2 est isolé. La transformation est irréversible puisque $S_c = 7,1054 - 6,0692 = 1,0362 \text{ J/K} > 0$.

Exercice 4 (3 pts) :

Une enceinte placée dans un thermostat à $T_0 = 288 \text{ K}$ contient n moles d'un gaz parfait monoatomique.

- À $t = 0$, la température de l'hélium est $T_1 = 278 \text{ K}$. Calculer l'entropie créée au cours d'une évolution isochore. Conclure.
 La transformation étant irréversible, on cherche un autre chemin qui sera réversible.
 On choisit une transformation quasi statique, avec équilibre des températures ($T_{\text{ext}} = T$).
 $\Delta S_1 = \int \delta Q_{\text{rév}1} / T = \int (dU - \delta W) / T = \int (C_v dT + P dV) / T = \int (C_v dT / T + R dV / V)$
 $\Delta S_1 = C_v \ln(T_0 / T_1) + R \ln(V_f / V_i) = 3/2 R \ln(T_0 / T_1) = -3/2 R \ln(T_1 / T_0) = 0,44072 \text{ J/K/mol}$
 $S_{\text{é}1} = \int \delta Q_1 / T_0 = \int dU_1 / T_0 = \int C_v dT / T_0 = 3/2 R (T_0 - T_1) / T_0 = -3/2 R (T_1 / T_0 - 1) = 0,43302 \text{ J/K/mol}$
 $S_{c1} = \Delta S_1 - S_{\text{é}1} = 3R/2 (T_1 / T_0 - 1) - 3R/2 \ln(T_1 / T_0) = 0,0077 \text{ J/K/mol}$
 $S_{c1} > 0$, donc la transformation est irréversible, ce qui est confirmé par le fait que le contact des deux corps de températures différentes est brutal : $T_0 \neq T_1$
 $S_{c1} = 3R/2 (T_1 / T_0 - 1 - \ln(T_1 / T_0)) = 3R/2 (x - \ln(1+x)) \geq 0 \forall x = T_1 / T_0 - 1 > -1$
 $S_{c1} > 0$ dès que $T_0 \neq T_1$; l'entropie créée sera nulle uniquement s'il n'y a pas de transformation, c-à-d si $T_0 = T_1$
- À $t = 0$ la température de l'hélium est $T_2 = 288 \text{ K}$. On abaisse le volume V jusqu'à $V/2$ de manière isotherme et progressive. Calculer l'entropie créée. Conclure.
 La transformation étant réversible, on peut utiliser l'égalité de Clausius.
 $\Delta S_2 = \int \delta Q_2 / T = \int (dU - \delta W) / T = \int (C_v dT + P dV) / T = \int (C_v dT / T + R dV / V)$
 $\Delta S_2 = C_v \ln(T_0 / T_2) + R \ln(V_f / V_i) = R \ln(V/2 / V) = R \ln(1/2) = -R \ln(2)$

$$\underline{S}_{e2} = \int \delta Q_2 / T_0 = \int (dU_1 - \delta W) / T_0 = \int P dV / T_0 = \int R dV / V = R \ln(V/2 / V) = R \ln(1/2) = -R \ln(2)$$

$\underline{S}_{c2} = \Delta S_2 - \underline{S}_{e2} = 0$: la transformation est donc réversible, ce qui est confirmé par les caractères isotherme et progressif

3. À $t = 0$, la température de l'hélium est $T_3 = 278$ K. Calculer l'entropie créée au cours d'une évolution isobare (utiliser l'enthalpie). Conclure.

Il faut avoir le réflexe d'utiliser l'enthalpie quand la transformation est isobare :

$$dH = \delta Q + V dP = \delta Q \text{ (pour une transformation réversible où } P_{\text{ext}} = P)$$

Tout comme on utilise l'énergie interne pour une transformation isochore :

$$dU = \delta Q - P dV = \delta Q \text{ (pour une transformation réversible où } P_{\text{ext}} = P)$$

Prenons un chemin réversible, pour pouvoir utiliser l'égalité de Clausius et calculer ΔS_3 .

On choisit une transformation quasi statique, avec équilibre des températures ($T_{\text{ext}} = T$).

$$dH_3 = \delta Q_{\text{rév}3} + V dP = T dS_3 + V dP \Rightarrow dS_3 = (dH_3 - V dP) / T = C_p dT / T - n R dP / P$$

$$\Delta \underline{S}_3 = \int C_p dT / T - R dP / P = 5/2 R \ln(T_0 / T_3) - R \ln(P_f / P_i) = -5/2 R \ln(T_3 / T_0) = 0,73453 \text{ J/K/mol}$$

$$\underline{S}_{e3} = \int \delta Q_3 / T_0 = \int dH_3 / T_0 = \int C_p dT / T_0 = 5/2 R (T_0 - T_3) / T_0 = -5/2 R (T_3 / T_0 - 1) = -0,72170 \text{ J/K/mol}$$

$$\underline{S}_{c3} = \Delta \underline{S}_3 - \underline{S}_{e3} = 5R/2 (T_3 / T_0 - 1 - \ln(T_3 / T_0)) = 0,01283 \text{ J/K/mol}$$

$\underline{S}_{c3} = 5R/2 (x - \ln(1+x)) \geq 0 \forall x = T_3 / T_0 - 1 > -1$: même conclusion que pour T_1

