

SERIE D'EXERCICES 26 : THERMODYNAMIQUE : DEUXIEME PRINCIPE

Pression et température thermodynamiques.

Exercice 1.

1. On se propose d'établir l'identification de la pression thermodynamique P_{thermo} à la pression P telle qu'elle a été définie jusqu'à présent dans le cas simple d'un système fermé et calorifugé évoluant de manière réversible au voisinage d'un état d'équilibre thermodynamique.

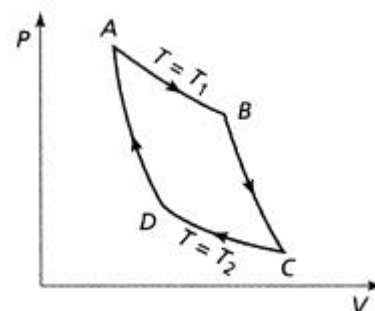
- Exprimer dU en fonction de P_{thermo} et V à l'aide de l'identité thermodynamique.
- Exprimer dU en fonction de P et V à l'aide du premier principe.
- Conclure.

2. On se propose d'établir l'identification de la température thermodynamique T_{thermo} à la température absolue T dans le cas d'un gaz parfait décrivant le cycle ci-contre, appelé cycle de Carnot. Pour décrire un tel cycle, le gaz est successivement en contact avec deux thermostats : l'un, la source chaude à la température T_1 ; l'autre, la source froide à la température T_2 , avec $T_1 > T_2$; les transformations du gaz étant réversibles. Les transformations AB et CD sont donc des isothermes et les transformations BC et DA des adiabatiques (puisque'il n'y a pas d'échange thermique autrement qu'avec les deux thermostats).

a) Montrer que les transferts thermiques Q_1 et Q_2 reçus par le gaz dans les transformations isothermes AB et CD vérifient l'égalité de Carnot-Clausius :

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0.$$

- Calculer par étapes la variation d'entropie pour le cycle $ABCD$ en utilisant les températures thermodynamiques $T_{\text{thermo},1}$ et $T_{\text{thermo},2}$; en déduire une relation analogue à la relation précédente mettant en jeu les températures thermodynamiques.
- Conclure.



Calculs d'entropie, tables thermodynamiques.

Exercice 2 : entropie d'un gaz réel.

La table thermodynamique ci-contre donne l'entropie massique s en $\text{J.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$ du dihydrogène dans un certain domaine de pression et de température.

On mènera les calculs avec 3 chiffres significatifs ; on donne $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

1. Evolution à température constante.

Considérons une mole de dihydrogène passant à température constante de la pression $P_1 = 10 \text{ bar}$ à la pression $P_2 = 1 \text{ bar}$. On se propose d'évaluer la variation d'entropie correspondante de deux façons différentes.

- Calculer ΔS à l'aide de la table ci-contre, aux différentes températures envisagées.
- Calculer ΔS en adoptant pour le dihydrogène le modèle du gaz parfait.

2. Evolution à pression constante.

Considérons cette fois une mole de dihydrogène passant à pression constante de la température $T_1 = 90 \text{ K}$ à la température $T_2 = 150 \text{ K}$.

- Calculer ΔS à l'aide de la table ci-contre, aux différentes pressions envisagées.
- Calculer ΔS en adoptant pour le dihydrogène le modèle du gaz parfait monoatomique pour lequel la capacité thermique molaire à pression constante est $C_{p,m} = \frac{5}{2} R$.

3. Dans le domaine de pression et température envisagé, le dihydrogène se comporte-t-il comme un gaz parfait monoatomique ?

P (bar) \ T (K)	10	5	3	1
150	51,2	54,3	58,1	60,6
130	49,9	53,0	56,8	59,3
110	47,9	51,8	54,8	57,3
90	45,8	48,9	52,7	55,2

Exercice 3 : entropie d'une phase condensée.

1. Exprimer la variation d'entropie massique Δs pour l'évolution d'une phase condensée de la température T_1 à la température T_2 en fonction de T_1 , T_2 et c la capacité thermique massique supposée indépendante de T .

2. La table thermodynamique ci-contre donne les valeurs de l'entropie massique de l'eau liquide à différentes températures sous la pression atmosphérique. Vérifier l'accord entre la table et le modèle développé ci-dessus en calculant en $\text{J.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$ la variation d'entropie massique lorsque l'eau à 300 K atteint successivement les températures 320 K ; 340 K ; 350 K .

On donne $c_{\text{eau}} = 4,18 \text{ J.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$. On présentera les résultats dans un tableau (voir ci-contre) avec 3 chiffres significatifs. Conclure.

température (K)	entropie massique de l'eau liquide ($\text{J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
300	0,395
320	0,664
340	0,918
350	1,039

	Δs table	Δs modèle
300 → 320		
300 → 340		
300 → 350		

Bilans entropiques : transferts thermiques.

Exercice 4 : corps en contact avec un thermostat.

Un solide de capacité thermique mc constante, initialement à la température T_0 , est mis en contact thermique avec une source de chaleur de température T_e invariable. Exprimer entre l'état initial et l'état final :

- la variation d'entropie du solide ΔS_{solide} ;
- la variation d'entropie de la source ΔS_{source} ;
- la création d'entropie : pour cela on appliquera la relation $\Delta S_{\text{syst}} = S_{\text{échangée}} + S_{\text{créée}}$ en adoptant deux points de vue :
 - le système est l'univers, constitué du solide et de la source ;
 - le système est le solide ;
- vérifier le signe de $S_{\text{créée}}$ en prenant $T_e = T_0(1 + \varepsilon)$ (on rappelle pour $\varepsilon \ll 1$: $\ln(1 + \varepsilon) \approx \varepsilon - \varepsilon^2/2$ et $(1 + \varepsilon)^{-1} \approx 1 - \varepsilon + \varepsilon^2$).
- A.N. : On plonge un morceau de fer pour lequel $m = 100 \text{ g}$, $c = 460 \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$, $T_1 = 350 \text{ K}$, dans un lac de température constante $T_2 = 280 \text{ K}$. Calculer la variation d'entropie du fer, celle du lac et la création d'entropie.

Exercice 5 : cas de deux corps en contact thermique.

- Mélange de deux liquides.

On mélange, à pression constante, une masse $m_1 = 0,5 \text{ kg}$ de pétrole, à la température $\theta_1 = 77 \text{ }^\circ\text{C}$, avec une masse $m_2 = 2 \text{ kg}$ de pétrole à la température $\theta_2 = 17 \text{ }^\circ\text{C}$. On donne la chaleur massique du pétrole: $c = 2,1 \text{ J.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$. Déterminer littéralement, puis numériquement :

- la température d'équilibre T en fonction de m_1 , m_2 , T_1 et T_2 ;
- la variation d'entropie du système que constituent les deux corps en fonction de m_1 , m_2 , T_1 , T_2 , c et T .

- Mélange d'un liquide et d'un solide.

On mélange, sous la pression atmosphérique, $M_1 = 10 \text{ kg}$ d'eau, à la température $\theta_1 = 27 \text{ }^\circ\text{C}$, et $M_2 = 1 \text{ kg}$ de glace, à la température $\theta_2 = -10 \text{ }^\circ\text{C}$. On donne la capacité thermique massique de l'eau : $c_1 = 4,2 \text{ J.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$; la capacité thermique massique de la glace : $c_2 = 2,15 \text{ J.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$; la chaleur latente (enthalpie massique) de fusion de la glace à $T_0 = 273 \text{ K}$: $L = 336 \text{ J.g}^{-1}$. Déterminer littéralement puis numériquement :

- la température d'équilibre T en fonction de M_1 , M_2 , c_1 , c_2 , L , T_1 , T_2 et T_0 ;
- la variation d'entropie du système que constituent les deux corps en fonction des données précédentes et de T .

Bilans entropiques : transferts de volume.

Exercice 6 : comparaison d'une détente de Joule - Gay Lussac et d'une détente isotherme réversible.

- Détente de Joule - Gay Lussac.

Exprimer la variation d'entropie de n moles d'un gaz parfait lors d'une détente de Joule - Gay Lussac si les deux compartiments ont même volume.

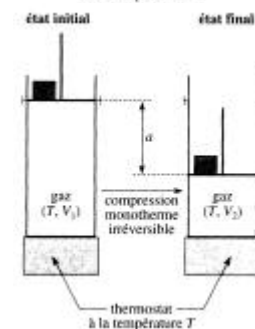
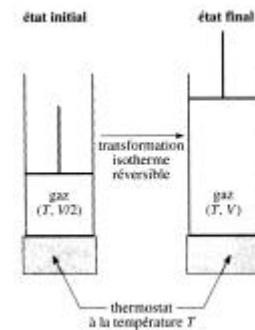
Evaluer l'entropie échangée par le gaz et l'entropie créée.

- Détente isotherme réversible.

Exprimer la variation d'entropie de n moles d'un gaz parfait lors de la détente isotherme réversible schématisée sur la figure ci-contre.

Evaluer l'entropie échangée par le gaz et l'entropie créée.

- Conclure quant à l'emploi des notations $S_{\text{échangée}}$ et $S_{\text{créée}}$ alors que l'on écrit ΔS .



Exercice 7 : évolution monotherme brutale.

- Exprimer la variation d'entropie de n moles de gaz parfait lors de la compression monotherme irréversible schématisée ci-contre, soit $\Delta S_{\text{système}}$ en fonction de n , V_1 et V_2 .

- La pression finale P_2 est fonction de la masse déposée sur le piston ($P_2 = P_0 + Mg/s$ où P_0 est la pression atmosphérique et s la surface du piston).

Exprimer l'entropie d'échange $S_{\text{échangée}}$ en fonction de P_2 , V_1 , V_2 et T la température du thermostat.

- En déduire l'entropie créée $S_{\text{créée}}$ en fonction de n , V_1 et V_2 ; donner son signe (on posera $V_2 = V_1(1 - \varepsilon)$ et on se reportera à l'exercice 4.3.c) et conclure.

Exercice 8.

Un cylindre diatherme (on dit aussi diathermane) fermé par un piston constitue un système perméable à la chaleur. Il contient une mole de gaz parfait dans l'état initial $T_1 = 273 \text{ K}$, $P_1 = 3,0 \cdot 10^5 \text{ Pa}$. Ce système est plongé dans un bain eau-glace constituant un thermostat à $0 \text{ }^\circ\text{C}$. On agit sur le piston mobile pour détendre réversiblement le gaz jusqu'à la pression $P_2 = 1,0 \cdot 10^5 \text{ Pa}$.

On donne la constante des gaz parfaits $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$; l'enthalpie massique de fusion de la glace $L_f = 334 \text{ J.g}^{-1}$ à $0 \text{ }^\circ\text{C}$.

- Déterminer la masse de glace apparaissant dans le thermostat.
- Calculer la variation d'entropie du gaz et celle du thermostat. Que vaut l'entropie créée ?

Transformations du gaz parfait en diagramme de Clapeyron.

Exercice 9 : évolution isentropique et évolution isotherme.

Considérons n moles de gaz parfait susceptible d'évoluer à partir d'un état d'équilibre $E (P, V, T)$ de deux manières différentes :

- soit de manière isotherme réversible ;
- soit de manière adiabatique réversible (isentropique).

1. Evaluer dans le premier cas $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$ en fonction de P et V ; évaluer dans le deuxième cas $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S$ en fonction de P , V et

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} .$$

2. Interpréter ce résultat dans le diagramme de Clapeyron : sachant que $\gamma > 1$, comparer en E la pente d'une isentropique avec celle d'une isotherme.

Exercice 10.

Un gaz parfait (n moles) passe de l'état $A (V_0, T_0)$ à un état $B (2V_0, T_0)$ par une transformation réversible en n'échangeant de la chaleur qu'avec une seule source de chaleur à la température $T_e > T_0$.

1. En raisonnant sur le système global gaz parfait - source, que peut-on dire de la variation d'entropie ? En déduire l'expression du transfert thermique Q échangé par le gaz parfait avec la source en fonction des données.
2. On peut retrouver ce résultat en visualisant une telle transformation monotherme en coordonnées de Clapeyron : transformation adiabatique réversible de l'état A à l'état E , transformation isotherme réversible à la température T_e de l'état E à l'état F , transformation adiabatique réversible de l'état F à l'état B . Représenter ce diagramme et en déduire Q .

Exercice 11.

Calculer la variation d'énergie interne et la variation d'entropie pour chacune des transformations du cycle réversible d'une mole d'un gaz parfait dont on a tracé le graphe en coordonnées de Clapeyron : AB isochore de (P_A, T_A) à $P_B > P_A$; BC isotherme ; CA

isobare. Les résultats seront donnés en fonction de T_A, P_A, P_B et $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ supposé indépendant de la température.

Entropie de mélange.

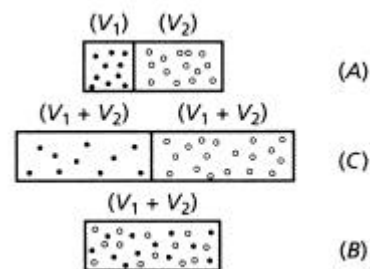
On admettra le théorème de Gibbs :

L'entropie d'un mélange idéal de gaz parfaits est égale à la somme des entropies de ses constituants supposés séparés, à la température du mélange, et sous des pressions égales aux pressions partielles qu'ils exercent dans le mélange.

Exercice 12 : diffusion isobare et isotherme de deux gaz parfaits l'un dans l'autre.

Soient n_1 moles d'un gaz parfait G_1 dans un volume V_1 et n_2 moles d'un gaz parfait G_2 dans un volume V_2 juxtaposés, sous la même pression P et la même température T , l'ensemble constituant un système isolé (figure A). On retire la cloison qui les sépare. On suppose que le mélange des gaz ainsi réalisé (figure B) est idéal (voir chapitre I .VI.) : on néglige les interactions entre les molécules de G_1 et de G_2 .

1. Exprimer les pressions partielles de G_1 et G_2 dans le mélange, respectivement P_1 et P_2 , en fonction de P, V_1 et V_2 .
2. Calculer la variation d'entropie accompagnant la diffusion d'un gaz dans l'autre en fonction de n_1, n_2, V_1 et V_2 : on envisagera pour ce calcul un état intermédiaire C où les gaz sont séparés sous les pressions P_1 et P_2 , à la température T , ils occupent alors chacun un volume $V_1 + V_2$ (figure C). Commenter le signe de cette variation.



Interprétation statistique de l'entropie.

Exercice 13 : système à deux niveaux.

Soit un système constitué de N particules en équilibre à la température T et dont chacune peut avoir deux valeurs d'énergie E_1 ou E_2 , avec $E_2 > E_1$ (système à deux niveaux). Soit N_1 le nombre de particules d'énergie E_1 et N_2 le nombre de particules d'énergie E_2 . Nous supposons que la répartition sur les niveaux d'énergie suit la loi statistique de Boltzmann (voir le cours II.III.2.) :

$$\frac{N_2}{N_1} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) .$$

1. Exprimer l'énergie interne U en fonction de N_1, N_2, E_1 et E_2 et sa différentielle dU en fonction de dN_1 et $\Delta E = E_2 - E_1$.
2. Exprimer l'entropie du système S en fonction de k_B, N et N_1 en admettant l'expression de la formule de Stirling pour n grand : $\ln(n!) = n \ln n$. Exprimer alors la différentielle de l'entropie dS en fonction de $\Delta E, dN_1$ et T .
3. Montrer que l'on retrouve l'identité thermodynamique.

Réponses.

Exercice 1.

1.a) $dU = -P_{\text{thermo}} dV$. 1.b) $dU = -P dV$. 1.c) $P_{\text{thermo}} = P$. 2.a) $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$. 2.b) $\frac{Q_1}{T_{\text{thermo},1}} + \frac{Q_2}{T_{\text{thermo},2}} = 0$. 2.c) $T_{\text{thermo}} = T$.

Exercice 2.

1.a) $\Delta S = m \Delta s = 18,8 \text{ J.K}^{-1}$. 1.b) $\Delta S = R \ln \frac{P_1}{P_2} = 19,1 \text{ J.K}^{-1}$. 2.a) $\Delta S = m \Delta s = 10,8 \text{ J.K}^{-1}$. 2.b) $\Delta S = \frac{5}{2} R \ln \frac{T_2}{T_1} = 10,6 \text{ J.K}^{-1}$.

3) au 1) : $\frac{\Delta(\Delta S)}{\Delta S} = 6\%$ et au 2) : $\frac{\Delta(\Delta S)}{\Delta S} = 2\%$: modèle du GPM correct.

Exercice 3.

1) $\Delta S_{\text{modèle}} = c \ln \frac{T_2}{T_1}$ 2) Le tableau ci-dessous montre que le modèle est correct :

	Δs table	Δs modèle
300 → 320	0,269	0,269
300 → 340	0,523	0,523
300 → 350	0,644	0,644

Exercice 4.

1) $\Delta S_{\text{solide}} = m c \ln \frac{T_e}{T_0}$. 2) $\Delta S_{\text{source}} = m c \left(\frac{T_0}{T_e} - 1 \right)$. 3.a) $S_{\text{créée}} = m c \left(\ln \frac{T_e}{T_0} + \frac{T_0}{T_e} - 1 \right)$. 3.c) $S_{\text{créée}} \approx m c \frac{\epsilon^2}{2} > 0$.

4) $\Delta S_{\text{fer}} = -10,3 \text{ J.K}^{-1}$; $\Delta S_{\text{flac}} = +11,5 \text{ J.K}^{-1}$; $S_{\text{créée}} = 1,2 \text{ J.K}^{-1} > 0$.

Exercice 5.

1.a) $T = \frac{m_1 T_1 + m_2 T_2}{m_1 + m_2} = 302 \text{ K}$. 1.b) $\Delta S = c \left(m_1 \ln \frac{T}{T_1} + m_2 \ln \frac{T}{T_2} \right) = 15,4 \text{ J.K}^{-1} > 0$.

2.a) $T = \frac{M_1 c_1 T_1 + M_2 [(c_1 - c_2) T_0 + c_2 T_2 - L]}{(M_1 + M_2) c_1} = 290 \text{ K}$. 2.b) $\Delta S = M_1 c_1 \ln \frac{T}{T_1} + M_2 \left(c_2 \ln \frac{T_0}{T_2} + \frac{L}{T_0} + c_1 \ln \frac{T}{T_0} \right) = 141 \text{ J.K}^{-1} > 0$.

Exercice 6.

1) $\Delta S = n R \ln 2$; $S_{\text{échangée}} = 0$; $S_{\text{créée}} = n R \ln 2$. 2) $\Delta S_{\text{gaz}} = n R \ln 2$; $S_{\text{créée}} = 0$; $S_{\text{échangée}} = n R \ln 2$.

Exercice 7.

1) $\Delta S_{\text{gaz}} = n R \ln \frac{V_2}{V_1}$. 2) $S_{\text{échangée}} = \frac{P_2 (V_2 - V_1)}{T}$. 3) $S_{\text{créée}} = n R \left(\ln \frac{V_2}{V_1} + \frac{V_1}{V_2} - 1 \right) \approx n R \frac{\epsilon^2}{2} > 0$.

Exercice 8.

1) $m_{\text{glace}} = \frac{R T_1}{L_f} \ln \frac{P_1}{P_2} = 7,5 \text{ g}$. 2) $\Delta S_{\text{gaz}} = R \ln \frac{P_1}{P_2} = 9,1 \text{ J.K}^{-1}$; $\Delta S_{\text{thermostat}} = -R \ln \frac{P_1}{P_2} = -9,1 \text{ J.K}^{-1}$; $S_{\text{créée}} = 0$.

Exercice 9.

1) $\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = -\frac{P}{V}$ et $\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S = -\gamma \frac{P}{V}$, avec $\gamma > 1$.

Exercice 10.

1) $Q = n R T_e \ln 2$ (pour l'isotherme à T_0 : $Q_{AB} = n R T_0 \ln 2$: Q dépend du chemin suivi).

Exercice 11.

$\Delta U_{AB} = \frac{R T_A}{\gamma - 1} \left(\frac{P_B}{P_A} - 1 \right)$; $\Delta S_{AB} = \frac{R}{\gamma - 1} \ln \frac{P_B}{P_A}$; $\Delta U_{BC} = 0$; $\Delta S_{BC} = R \ln \frac{P_B}{P_A}$; $\Delta U_{CA} = -\frac{R T_A}{\gamma - 1} \left(\frac{P_B}{P_A} - 1 \right)$; $\Delta S_{CA} = \frac{R \gamma}{\gamma - 1} \ln \frac{P_A}{P_B}$

(on vérifie $\Delta U_{\text{cycle}} = 0$ et $\Delta S_{\text{cycle}} = 0$).

Exercice 12.

$$1) P_1 = \frac{V_1}{V_1 + V_2} P \text{ et } P_2 = \frac{V_2}{V_1 + V_2} P. \quad 2) \Delta S_{AB} = R \left(n_1 \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_2 \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} \right) > 0.$$

Exercice 13.

$$1) U = N_1 E_1 + N_2 E_2 \text{ d'où } dU = -dN_1 \Delta E. \quad 2) S \approx k_B (N \ln N - N_1 \ln N_1 - (N - N_1) \ln (N - N_1)) \text{ d'où } dS = -dN_1 \frac{\Delta E}{T}.$$

$$3) dS = \frac{dU}{T}.$$