Second principe

Énoncer le second principe de la thermodynamique.

Second principe

Citer des sources d'irréversibilité.

Second principe

Comment calculer l'entropie créée ?

Second principe

Que peut-on dire d'un système suivant une évolution adiabatique réversible ?

Second principe

Donner une interprétation statistique à l'entropie.

C'est le second principe qui permet de calculer l'entropie créée :

$$S_c = \Delta S - S_e$$

Frottements, diffusion de particules, diffusion de chaleur, effet Joule.

À tout système fermé, on peut associer une <u>fonction d'état</u>, appelée entropie, notée S <u>extensive</u> (J.K^{-1}) telle que :

$$\Delta S = S_e + S_c = \frac{Q_{i\to f}}{T_{\text{surf}}} + S_c$$

avec $S_c = 0$ si la transformation est réversible et $S_c > 0$ sinon.

L'entropie mesure le manque d'information du système, c'est-à-dire du désordre.

Son évolution est isentropique.

TD n° 23

T_3 – Second principe

Conseils pour ce TD

- Le cours doit être connu, les applications directes qui y figurent refaites.
- Il ne faut surtout pas appliquer des formules à tord et à travers, posez-vous systématiquement les questions suivantes :
  - ⋆ Sur quel système suis-je en train de travailler (phase condensée, gaz parfait ...) ?
  - ⋆ Quel est le type de transformation qu'il subit ?
- Même si cela n'est pas demandé explicitement par l'énoncé, dans le cas d'une transformation d'un gaz parfait, tracer systématiquement l'allure du graphe $p(V)$ (diagramme de Watt).
- Dans le cas d'une suite de transformations, il peut être souvent utile de résumer les données de l'énoncé dans un tableau.
- On donne les variations d'entropie molaire suivantes :
  - pour un GP si la température est constante : $S_m(T, p_f) - S_m(T, p_i) = -R\ln\left(\dfrac{p_f}{p_i}\right)$
  - pour un GP si la pression est constante : $S_m(T_f, p) - S_m(T_i, p) = C_{p,m}\ln\left(\dfrac{T_f}{T_i}\right)$
  - pour une phase condensée : $S_m(T_f) - S_m(T_i) = C_m\ln\left(\dfrac{T_f}{T_i}\right)$

Entrainement

Entraînement 23.1 — Variation élémentaire d'entropie.

Dans chaque cas suivant, écrire la variation élémentaire d'entropie donnée par les principes de la thermodynamique.

a) pour une transformation adiabatique ....

b) pour une transformation adiabatique et réversible ....

Entraînement 23.2 — Retrouver les lois de Laplace.

Un gaz parfait évolue des conditions initiales données par (T_i, V_i, P_i) vers un nouvel état donné par (T_f, V_f, P_f). Son entropie varie alors de ΔS, qu'on peut exprimer de trois manières différentes :

$$\begin{aligned}\Delta S &= \frac{nR}{\gamma-1}\ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) + nR\ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)\\ &= \frac{nR\gamma}{\gamma-1}\ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) - nR\ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right)\\ &= \frac{nR}{\gamma-1}\ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right) + \frac{nR\gamma}{\gamma-1}\ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right).\end{aligned}$$

Sachant que la transformation est isentropique (on a donc $\Delta S = 0$), établir la relation entre :

a) T_f, T_i, V_f et V_i. ....

b) T_f, T_i, P_f et P_i. ....

c) P_i, P_f, V_i et V_f. ....

Entraînement 23.3 — Manipulation des lois de Laplace.

Un gaz parfait évolue de sorte que $PV^\gamma = \mathrm{C^{te}}$.

On peut en déduire d'autres relations du même type. Pour chacune d'entre elles, exprimer l'exposant x en fonction de γ.

a) $TV^x = \mathrm{C^{te}}$ ....

b) $PT^x = \mathrm{C^{te}}$ ....

c) $P^xT = \mathrm{C^{te}}$ ....

d) $P^\gamma T^x = \mathrm{C^{te}}$ ....

e) $P^xT^\gamma = \mathrm{C^{te}}$ ....

Entraînement 23.4 — Bilan d'entropie.

On chauffe 1 mol de vapeur d'eau assimilée à un gaz parfait de pression initiale $P_i = 1$ bar à volume constant de $T_i = 120\,°\mathrm{C}$ à $T_f = 130\,°\mathrm{C}$.

Calculer :

a) la pression finale P_f .....

b) la variation d'entropie ΔS

Entraînement 23.5 — Calcul d'entropie créée.

On chauffe une mole d'un gaz parfait de coefficient $\gamma = 1{,}4$ initialement à une température $T_i = 500\,\mathrm{K}$ en le mettant en contact avec un thermostat à la température $T_0 = 550\,\mathrm{K}$ de manière isochore. Au terme de la transformation, la température finale du gaz vaut $T_f = T_0 = 550\,\mathrm{K}$.

a) Calculer la variation d'entropie du gaz $\Delta S = \dfrac{nR}{\gamma-1}\ln\left(\dfrac{T_f}{T_i}\right)$ ......

b) Calculer l'entropie échangée au cours de la transformation $S_e = \dfrac{Q}{T_0}$

c) La transformation est-elle réversible ? ....

Entraînement 23.6 — Calcul d'entropie créée 2.

On considère la détente de n moles d'un gaz parfait selon le dispositif de Joule Gay-Lussac. Le gaz de volume initial V_0 se détend dans le vide pour atteindre un volume final $2V_0$. Cette détente est isoénergétique.

Exprimer l'entropie créée S_c ....

Entraînement 23.7 — Contact entre deux solides.

On met en contact thermique :

- une masse $m_1 = 200\,\text{g}$ de cuivre, de capacité thermique massique c_1, initialement à la température $T_1 = 500\,\text{K}$
- une masse $m_2 = 400\,\text{g}$ de fer, de capacité thermique massique c_2, initialement à la température $T_2 = 300\,\text{K}$.

Le système constitué des deux solides est isolé.

La capacité thermique molaire des deux solides est $C_m = 3R$. On donne

$$M(\text{Fe}) = 55{,}8\,\text{g}\cdot\text{mol}^{-1} \quad \text{et} \quad M(\text{Cu}) = 63{,}5\,\text{g}\cdot\text{mol}^{-1} :$$

a) Déterminer c_1 .... b) Déterminer c_2 ....

c) Exprimer la température finale T_f commune aux deux solides en fonction de T_1, T_2, m_1, m_2, c_1 et c_2.

....

d) Donner la valeur numérique de T_f.

....

e) Calculer ΔS la variation d'entropie du système constitué des deux solides.

....

f) Cette transformation est-elle réversible ?

....

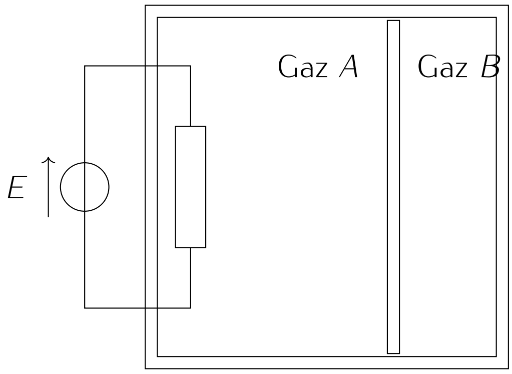
Exercices

Exercice 23.8 — Transformations couplées suite.

Un récipient à parois rigides et calorifugées contient deux gaz parfaits diatomiques séparés par une paroi adiabatique qui peut se déplacer sans frottement (fig. ci-dessous) et un conducteur ohmique de résistance $R = 10\ \Omega$ et de capacité thermique négligeable parcourue par un courant d'intensité $I = 1$ A pendant une durée τ.

Initialement, $V_A = V_B = 1$ L, $p_A = 1$ bar et $T_A = T_B = 300$ K.

Après le temps τ, $V'_A = 1,1$ L.



1. Calculer p'_B et p'_A.
2. Calculer T'_B.
3. Calculer T'_A.
4. Calculer τ.
5. Calculer W_B, le travail reçu par le gaz B.
6. Calculer ΔS_B la variation d'entropie du gaz B.
7. Calculer ΔS_A la variation d'entropie du gaz A.

Exercice 23.9 — Compressions d'un GP : la suite.

Un gaz parfait est enfermé dans un cylindre de volume $V_1 = 5$ L à l'intérieur duquel peut coulisser (sans frottement) un piston de masse négligeable.

À l'extérieur du piston, la température est $T_{ext} = 293$ K, la pression est $P_{ext} = 1$ atm.

La paroi du cylindre étant parfaitement diatherme (diathermane), à l'équilibre la température du gaz est toujours $T_{ext} = 293$ K.

Au départ, la pression du gaz est $p = P_1 = P_{ext}$.

1. En appuyant sur le piston, on augmente très lentement la pression jusqu'à $P_2 = 10$ atm. Calculer le travail W_1 fourni au gaz. Que vaut l'entropie créée lors de cette transformation ?
2. On passe maintenant instantanément de P_1 à P_2 puis on attend l'équilibre qui interviendra forcément après quelques oscillations du piston si on considère la viscosité du gaz. Que vaut le travail W_2 fourni au gaz ? Que vaut l'entropie créée $S_{c,2}$ lors de cette transformation ? Montrer que le produit $T_A S_{c,2}$ est égal au travail supplémentaire qu'il a fallu fournir par rapport à la première compression ($T_A S_{c,2} = W_2 - W_1$). Quel phénomène physique est à l'origine de la dégradation de l'énergie fournie ?

On rappelle : 1 atm = $1{,}013.10^5$ Pa.

Exercice 23.10 — ΔS au cours de N transformations réversibles..

Soit une mole de gaz parfait monoatomique de la pression $p = 1$ bar et à température la $T_0 = 450$ K (état 0). On comprime ce gaz de la pression p à $p' = 10$ bars de façon réversible et isotherme, puis, on détend le gaz de façon réversible et adiabatique de p' à p (état 1).

1. Représenter la suite des transformations dans un diagramme de Watt (p, V).
2. Calculer la variation d'entropie ΔS_1 du gaz ainsi que la température finale T_1.
3. On recommence la même opération depuis l'état 1 (p, T_1) → état 2 (p, T_2) → … → état N (p, T_N). Compléter le diagramme de Watt et déterminer la variation d'entropie du gaz après les N opérations ainsi que la température finale T_N et enfin la variation d'énergie interne ΔU_N. Faire les applications numériques pour $N = 5$.
4. Voyez-vous une application ? Discuter l'hypothèse du gaz parfait si N grand.

Exercice 23.11 — Effet Joule et entropie.

On considère un conducteur ohmique de résistance $R = 1,0$ kΩ, de capacité thermique C , parcouru par un courant d'intensité constante $I = 1,0$ A, qui permet de maintenir constante la température d'un volume d'eau (baignoire, piscine, bain thermostaté en chimie). La température de l'eau constante est égale à $T_0 = 50°C$.

La température extérieure est $T_{\text{ext}} = 20°C$ et la pression extérieure constante $P_{\text{ext}} = 1,0$ bar. On note Δt la durée d'utilisation. On considère le système constitué de l'eau liquide, du réservoir (de capacité thermique négligée) et de la résistance, modélisés par des phases condensées idéales.

1. Exprimer le travail électrique reçu par le système.
2. Exprimer le transfert thermique reçu par le système.
3. En déduire l'entropie échangée par le système.
4. Exprimer l'entropie créée pendant une durée de fonctionnement Δt, en fonction de R, I, Δt et T_{ext}.
5. Quelles sont les causes d'irréversibilité qui donnent lieu à cette entropie créée ?
6. Montrer que $T_{\text{ext}} S_{\text{créée}}$ est égal au travail électrique dégradé (donc au travail électrique consommé et dissipé sous forme de chaleur).

Exercice 23.12 — Entropie et frottements.

Deux solides S_1 et S_2, considérés comme des phases condensées idéales de capacités thermiques C_1 et C_2 sont en contact.

S_1 est immobile. Lorsqu'un opérateur exerce sur S_2 une force $\vec{F}_{op} = F_{op}\vec{e}_x$, S_2 peut glisser sur S_1 selon un mouvement de translation parallèle à l'axe horizontal (Ox) et S_1 exerce sur S_2 une force de frottement $\vec{F}_{frot} = F_{frot}\vec{e}_x$.

On admet pour la force de frottement le modèle classique des forces de frottement solide/solide :

- Si S_2 est en mouvement, $\vec{F}_{frot}$ est opposée au mouvement et de norme constante égale à ϕ .
- Si le système est immobile, $\vec{F}_{frot}$ est comprise entre $-\phi$ et $+\phi$.

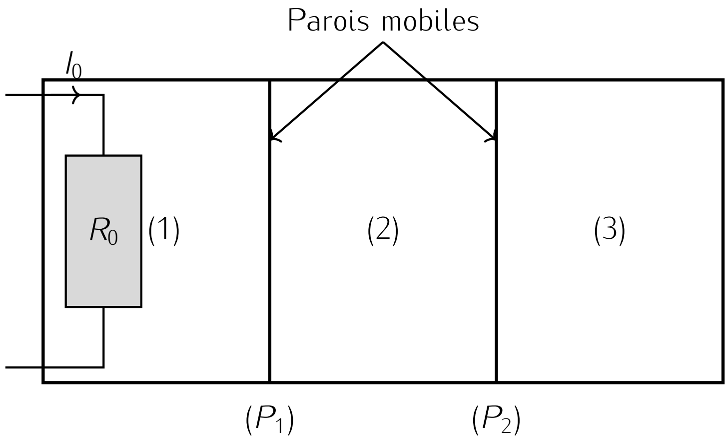
1. Les variables d'état x et F_{frot} sont-elles reliées par une équation d'état de type $f(F_{\text{frot}}, x, T) = 0$?

2. On néglige les échanges thermiques entre le système constitué par les deux solides et l'extérieur. Le système est initialement à l'équilibre thermique à la température T_A , puis S_2 est tiré (toujours dans le même sens) sur une distance l et on attend que l'équilibre thermique se rétablisse à une température T_B . Déterminer l'entropie créée au cours de la transformation.

Annale de concours

Exercice 23.13 — Piston et parois mobiles : Centrale.

Un récipient à parois rigides et calorifugées est divisé en trois compartiments étanches par deux cloisons mobiles (P_1) et (P_2) pouvant se déplacer sans frottement. La cloison (P_1) est diathermane tandis que la cloison (P_2) est athermane (cf. figure ci-dessous). Les compartiments (1), (2) et (3) contiennent chacun une mole d'un gaz parfait diatomique. Un générateur électrique fournit de l'énergie au gaz par l'intermédiaire d'un résistor de résistance R_0 de capacité thermique négligeable parcouru par un courant constant I_0 pendant une durée τ. Dans l'état initial, les gaz sont à la même température T_0 et la même pression P_0. Ils occupent alors chacun le même volume V_0.



On désigne par R la constante des gaz parfaits et γ le rapport des capacités thermiques à pression constante et à volume constant. On fait passer un courant suffisamment faible pour que le système évolue lentement. On arrête le chauffage lorsque la température du compartiment (3) est $T_{3f} = aT_0$ avec $a > 1$.

1. Déterminer l'état final (P; V; T) de chaque compartiment.
2. Calculer le travail W_g fourni par le générateur en fonction des températures finales dans chaque compartiment.
3. Calculer l'entropie produite par le système constitué de l'ensemble du gaz et du résistor.

Réponses mélangées

313 K	$x = \dfrac{\gamma}{(1-\gamma)}$	$x = \gamma - 1$	$P_f V_f{}^{\gamma} = P_i V_i{}^{\gamma}$	$0,235$ J.K^{-1}	$10,8$ J
$T_f{}^{\gamma} P_f{}^{1-\gamma} = T_i{}^{\gamma} P_i{}^{1-\gamma}$	$\Delta S = 7{,}54\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$	$-\dfrac{RI^2\Delta t}{T_{\text{ext}}}$	0	8 s	$-RI^2\Delta t$
$\mathrm{d}S = \delta S_c$	Frottements	$0{,}31\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$	$4,5$ K	179 K	$RI^2\Delta t$
$1{,}89\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$	$1{,}98\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$	$1,17$ kJ < 0	0	$1,16$ bar	$\dfrac{RI^2\Delta t}{T_{\text{ext}}}$
$447\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot kg^{-1}}$	$\Delta S = (C_1 + C_2)\log(\dfrac{T_B}{T_A}) = S_c$	Non	Non	-5560 J	
$1,16$ bar	$\dfrac{m_1 c_1 T_1 + m_2 c_2 T_2}{m_1 c_1 + m_2 c_2}$	$-19,1$ J.K^{-1}	Non	$nR\ln(2)$	
383 K	$x = 1 - \gamma$	$393\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot kg^{-1}}$	$1{,}03$ bar	$4,56$ kJ	$\mathrm{d}S = 0$
$x = \dfrac{(1-\gamma)}{\gamma}$	361 K	$T_f V_f{}^{\gamma-1} = T_i V_i{}^{\gamma-1}$	$-95,7$ J.K^{-1}	$x = \dfrac{\gamma^2}{(1-\gamma)}$	