

# Série de TD N° 4

## Deuxième Principe de la Thermodynamique : Calcul de l'Entropie

## Exercice 1

Etablir l'expression de la variation d'entropie au cours d'une transformation :

- isotherme
- isobare
- Isochore
- Quelconque

## Solution de l'Exercice 1

expression de la variation d'entropie au cours d'une transformation :

-isotherme 
$$\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T} = \int \frac{PdV}{T} = R \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V} = R \ln \frac{V_B}{V_A}$$

-isobare : 
$$\Delta S = \int_A^B \frac{\delta Q}{T} = C_P \int_{T_A}^{T_B} \frac{dT}{T} = C_P \ln \frac{T_B}{T_A}$$

- Isochore: 
$$\Delta S = \int_A^B \frac{\delta Q}{T} = C_V \int_{T_A}^{T_B} \frac{dT}{T} = C_V \ln \frac{T_B}{T_A}$$

- Quelconque : 
$$\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T} = \int \frac{C_V dT + PdV}{T} = C_V \int \frac{dT}{T} + R \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V}$$
$$= C_V \ln \frac{T_B}{T_A} + R \ln \frac{V_B}{V_A}$$

## Exercice 2

Une mole de gaz parfait se trouve dans état A défini par  $P_A = 1 \text{ atm}$  et  $V_A = 10 \text{ l}$ , elle subit une compression adiabatique irréversible jusqu'à l'état B tel que  $P_B = 2.5 \text{ atm} = P_{\text{ext}}$ .

1°/ Calculer  $V_B$  et  $T_B/T_A$

2°/ Calculer la variation d'entropie du gaz lors de cette transformation.

On donne  $C_p = 22 \text{ J.K}^{-1}$  et  $R = 8.3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ .

## Solution de l'Exercice 2

Une mole de gaz parfait se trouve dans état A défini par  $P_A = 1 \text{ atm}$  et  $V_A = 10 \text{ l}$ , elle subit une compression adiabatique irréversible jusqu'à l'état B tel que  $P_B = 2.5 \text{ atm} = P_{\text{ext}}$ .

1°/ Calcul de  $V_B$  et  $T_B/T_A$

$$C_V(T_B - T_A) = -P_B(V_B - V_A)$$

$$C_V\left(\frac{P_B V_B}{R} - T_A\right) = -P_B(V_B - V_A) \Leftrightarrow C_V \frac{P_B V_B}{R} - C_V T_A = -P_B V_B + P_B V_A$$

$$V_B = \frac{P_B V_A + C_V T_A}{C_V \frac{P_B}{R} + P_B}$$

$$C_V(T_B - T_A) = -P_B V_B + P_B V_A \Leftrightarrow C_V T_B - C_V T_A = -R T_B + P_B V_A$$

$$\frac{T_B}{T_A} = \frac{\frac{P_B}{P_A} R + C_V}{(C_V + R)}$$

## Solution de l'Exercice 2 (suite)

2°/ Calculer la variation d'entropie du gaz lors de cette transformation

$$dS = C_P \frac{dT}{T} + \frac{P}{T} dV = C_P \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} = C_P \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P}$$

$$\Delta S = C_P \ln \left( \frac{T_B}{T_A} \right) - R \ln \left( \frac{P_B}{P_A} \right)$$

On donne  $C_P = 22 \text{ J.K}^{-1}$  et  $R = 8.3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ .

## Exercice 3

Une mole d'un gaz parfait monoatomique est amenée d'un état initial où  $T_1 = 300 \text{ K}$ ,  $V_1 = 30 \text{ l}$ , à un état final caractérisé par  $T_2 = 600 \text{ K}$ ,  $V_2 = 50,0 \text{ l}$ . La chaleur molaire est supposée constante. Calculez la variation d'entropie du gaz au cours de ce processus considéré dans les deux cas suivants :

a) réversible b) irréversible

Solution : a- La transformation est quelconque mais réversible :

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \int \frac{C_V dT + PdV}{T} = C_V \int \frac{dT}{T} + R \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V} = C_V \ln \frac{T_B}{T_A} + R \ln \frac{V_B}{V_A}$$

b- Lorsque la transformation est irréversible on relie les états A et B par une voie réversible pour calculer  $\Delta S$  (même résultat que a)

## Exercice 4

Dans un récipient parfaitement calorifugé contenant une masse  $M = 1 \text{ kg}$  d'eau à  $\theta_1 = 20^\circ\text{C}$ , on place un bloc de glace, à  $\theta_0 = 0^\circ\text{C}$  de masse  $m = 500 \text{ g}$ . Déterminer :

La composition et la température du mélange à l'équilibre.

La variation d'entropie de la masse d'eau :

Initialement à l'état liquide      b- Initialement à l'état solide

La transformation est-elle réversible ?

- On donne : chaleur massique de l'eau :  $c_1 = 4.2 \text{ kJ.kg}^{-1}\text{dg}^{-1}$  ;  
chaleur latente de fusion est  $L_f = 336 \text{ kJ.kg}^{-1}$

## Solution de l'Exercice 4

Eau liquide :  $M = 1 \text{ kg}$  à  $\theta_1 = 20^\circ\text{C}$ ,

bloc de glace :  $m = 500 \text{ g}$  à  $\theta_0 = 0^\circ\text{C}$

1°/ La composition et la température du mélange à l'équilibre.

On suppose que la température d'équilibre est :  $\theta_0 = 0^\circ\text{C}$

On peut écrire :  $Mc_0(\theta_0 - \theta_1) + m_x L_f = 0$  ( $m_x$  masse de glace fondue)

$$\text{AN : } 4.18 \times 10^3 (-20) + m_x 336 \times 10^3 = 0 \Rightarrow m_x = \frac{83.6}{336} = 249 \text{ g}$$

## Solution de l'Exercice 4 (suite)

2°/ La variation d'entropie de la masse d'eau :

c- Initialement à l'état liquide

$$\Delta S_1 = Mc_0 \ln \frac{T_0}{T_1} = 4.18 \times 10^3 \ln \frac{273}{293} = -295.53 \text{ J.dg}^{-1}$$

d- Initialement à l'état solide

$$\Delta S_2 = \frac{m_x L_f}{T_0} = \frac{246 \times 336}{273} = 306.5 \text{ J.dg}^{-1}$$

$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = -295.53 + 306.5 = 10.97 \text{ J.dg}^{-1}$  La transformation est donc irréversible

## Exercice 5

- 1°/ calculer la variation d'entropie d'un litre d'eau ( $c = 4186 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) se refroidissant de  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  à  $20 \text{ }^\circ\text{C}$
- 2°/ Quelle est l'entropie d'échange d'un système recevant une quantité de chaleur  $Q = 10 \text{ kJ}$  d'une source de chaleur à  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  ?
- 3°/ Quelle est la création d'entropie d'un système dont la variation d'entropie est de  $50 \text{ J.K}^{-1}$  et l'entropie d'échange de  $80 \text{ J.K}^{-1}$  ? Cette transformation peut-elle se produire spontanément ?
- 4°/ Une transformation caractérisée par une variation d'entropie du système de  $20 \text{ J.K}^{-1}$  et une entropie d'échange de  $10 \text{ J.K}^{-1}$  est-elle réversible ?

## Solution de l'Exercice 5

1°/ la variation d'entropie d'un litre d'eau ( $c = 4186 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) se refroidissant de  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  à  $20 \text{ }^\circ\text{C}$

$$\Delta S = mC_0 \ln \frac{T_A}{T_B} = 4186 \ln \frac{293}{333} = -535.68 \text{ J.K}^{-1}$$

2°/ l'entropie d'échange d'un système recevant une quantité de chaleur  $Q = 10 \text{ kJ}$  d'une source de chaleur à  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  ?

$$\Delta S_{\text{éch}} = -\Delta S_{\text{ext}} = - \int \frac{\partial Q_{\text{ext}}}{T} = \frac{10^4}{323} = 31 \text{ J.K}^{-1}$$

## Solution de l'Exercice 5 (suite)

3°/ Quelle est la création d'entropie d'un système dont la variation d'entropie est de  $50 \text{ J.K}^{-1}$  et l'entropie d'échange de  $80 \text{ J.K}^{-1}$  ? Cette transformation peut-elle se produire spontanément ?

$$\Delta S_{\text{sys}} = \Delta S_{\text{éch}} + \Delta S_{\text{création}} \Rightarrow -\Delta S_{\text{création}} = \Delta S_{\text{sys}} - \Delta S_{\text{éch}} = -30 \text{ J.K}^{-1}$$

4°/ Une transformation caractérisée par une variation d'entropie du système de  $20 \text{ J.K}^{-1}$  et une entropie d'échange de  $10 \text{ J.K}^{-1}$  est-elle réversible ?

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{création}} = \Delta S_{\text{sys}} - \Delta S_{\text{éch}} = 20 - 10 = 10 \text{ J.k}^{-1}$$

$\Delta S_{\text{création}} > 0$  : La Transformation est donc irréversible

## Exercice 6

On considère la transformation quelconque d'une mole d'azote, gaz parfait diatomique, entre les états  $(V_A, T_A)$  et  $(V_B, T_B)$ .

- a) Donner l'expression de la variation d'entropie  $\Delta S$  du gaz au cours de cette transformation. Que devient  $\Delta S$  dans le cas d'une transformation isotherme ?
- b) On suppose que l'évolution du gaz suit la loi :  $TV^{\gamma-1} = \text{Cte}$ , avec  $\gamma = C_p/C_v$ , déterminer la variation d'entropie accompagnant cette transformation.

## Solution de l'Exercice 6

a) l'expression de la variation d'entropie  $\Delta S$  du gaz au cours de cette transformation.

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \int \frac{C_V dT + P dV}{T} = C_V \int \frac{dT}{T} + R \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V} = C_V \ln \frac{T_B}{T_A} + R \ln \frac{V_B}{V_A}$$

dans le cas d'une transformation isotherme

$$\Delta S = R \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V} = R \ln \frac{V_B}{V_A}$$

b) On suppose que l'évolution du gaz suit la loi :  $TV^{\gamma-1} = \text{Cte}$ , avec  $\gamma = C_p/C_V$ , la variation d'entropie accompagnant cette transformation est :  $\Delta S=0$  (transformation adiabatique réversible)

## Exercice 7

Une mole de gaz parfait diatomique subit la succession de transformations suivantes formant un cycle :

- Détente isotherme AB de  $P_A=2$  bars et  $T_A=300$  K jusqu'à  $P_B=1$  bar .
- Evolution isobare BC jusqu'à  $V_C= 22.5$  L
- Compression adiabatique réversible jusqu'à l'état A

1°/ Représenter ce cycle sur un diagramme de Clapeyron.

2°/ Déterminer la variation de l'entropie au cours de la transformation AB.

## Exercice 7 (suite)

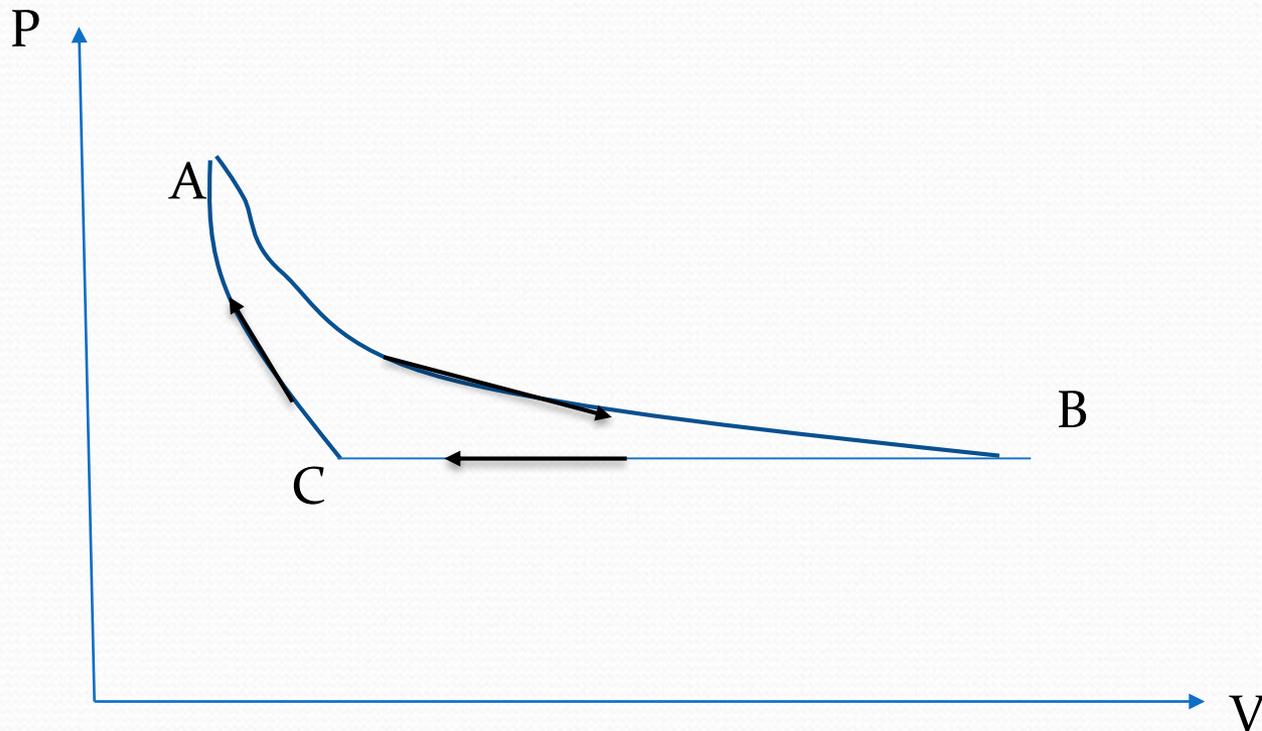
3°/ Calculer la température à l'état C, le travail  $W_{BC}$  et la quantité de chaleur  $Q_{BC}$  reçus par le gaz au cours de la transformation BC. En déduire la variation de l'entropie accompagnant cette transformation.

## Exercice 7 (suite)

3°/ Calculer la température à l'état C, le travail  $W_{BC}$  et la quantité de chaleur  $Q_{BC}$  reçus par le gaz au cours de la transformation BC. En déduire la variation de l'entropie accompagnant cette transformation.

## Solution de l'Exercice 7

1°/ Représenter ce cycle sur un diagramme de Clapeyron.



## Solution de l'Exercice 7 (suite)

2°/ la transformation AB étant isotherme :

$$\Delta S = R \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V} = R \ln \frac{V_B}{V_A}$$

Ou 
$$\Delta S = -R \int_{P_A}^{P_B} \frac{dP}{P} = -R \ln \frac{P_B}{P_A} = 8.31 \ln 2 = 5.76 \text{ J.K}^{-1}$$

3°/ Calcul de  $T_C$ , le travail  $W_{BC}$  et la quantité de chaleur  $Q_{BC}$  reçus par le gaz au cours de la transformation isobare BC.

$$P_C = P_B = 1 \text{ bar} \cdot V_C = 22.5 \text{ L} \quad T_C = P_C V_C / R = 270 \text{ K}$$

$$W_{BC} = -P_C (V_C - V_B) = 10^5 (22.5 - 8.31 \cdot 300 / 10^4) = 243 \text{ J}$$

$$Q_{BC} = C_P (T_C - T_B) = 7R/2 (270 - 300) = -872 \text{ J}$$

$$\Delta S_{BC} = C_P \ln(T_C / T_B) = 7/2 R \ln = -3.06 \text{ J.K}^{-1}$$