

# Corrigé du TD9: Second principe en système fermé

**Disclaimer :** Ce corrigé n'a pas pour but de vous fournir un détail des calculs vus en TD, mais de vous résumer les notions clés dont vous aurez besoin pour résoudre ces exercices, les avertissements vis à vis de certaines erreurs classiques, quelques digressions vues en séances, les détails des passages les plus techniques ainsi que les réponses aux différentes questions. Pour obtenir un corrigé détaillé, il vous faudra donc vous référer aux notes prises en TD ou reprendre vous même les calculs à partir des notions présentées dans le présent corrigé.

En cas de difficultés, **n'hésitez pas à me contacter**, nous pourrions en discuter soit par mail soit en début de séance suivante. Ce corrigé n'a pour but que d'être une base de travail pour vous et de servir de complément par rapport à ce que vous avez sûrement noté en séance, il n'est en aucun cas fait pour se suffire à lui même.

## Exercice 1

### Rappel de cours (\*)

#### 1. Notions clés :

\*  $dS = \frac{\delta Q}{T}$

\* Pour un gaz parfait,  $\delta Q = C_V dT + PdV = C_P dT - VdP$

\* Pour un gaz parfait,  $PV = nRT$

\* De  $PV = nRT$ , vous pouvez montrer que  $\frac{dP}{P} + \frac{dV}{V} = \frac{dT}{T}$

\* Pour une variable  $A$ , la quantité  $\frac{dA}{A}$  s'intègre en  $\ln\left(\frac{A_f}{A_i}\right)$

#### Résultats :

a.  $dS = C_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$  et donc  $\Delta S = C_V \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) + nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$

b.  $dS = C_P \frac{dT}{T} - nR \frac{dV}{V}$  et donc  $\Delta S = C_P \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) - nR \ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right)$

c.  $dS = C_V \frac{dP}{P} + C_P \frac{dV}{V}$  et donc  $\Delta S = C_V \ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right) + C_P \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$

#### 2. Notions clés :

\* Pour une réaction isotherme,  $dT = 0$

\* Pour une réaction isobare,  $dP = 0$

\* Pour une réaction isochore,  $dV = 0$

#### Résultats :

a.  $\Delta S = nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) = -nR \ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right)$

b.  $\Delta S = C_P \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) = C_P \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$

c.  $\Delta S = C_V \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) = C_V \ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right)$

## Exercice 2

### Cycle thermodynamique (\*\*)

1. La transformation de  $B$  à  $C$  se fait à  $V$  constant et  $P$  diminue, il s'agit donc d'une compression isochore, puisque  $P$  diminue et que  $PV = nRT$ ,  $T$  diminue, on pourrait donc également parler de refroidissement isochore.

La transformation de  $C$  à  $A$  se fait à  $P$  constant et  $V$  et donc  $T$  augmente, il s'agit donc d'un échauffement isobare.

La transformation de  $A$  à  $B$  se fait à température constante et  $P$  augmente, il s'agit d'une compression isotherme.

2. **Notions clés :**

- \* Utilisez les résultats de l'exercice précédent.
- \* Pour un gaz parfait diatomique,  $C_V = \frac{5}{2}nR$  et  $C_P = \frac{7}{2}nR$ .

**Résultats :**

Cas BC :  $\Delta S = \frac{5}{2}nR \ln\left(\frac{T_C}{T_A}\right)$

Cas CA :  $\Delta S = \frac{7}{2}nR \ln\left(\frac{T_A}{T_C}\right)$

Cas AB :  $\Delta S = nR \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$

**AN :**

Cas BC :  $\Delta S = -18,953606 \text{ J.K}^{-1} = -19,0 \text{ J.K}^{-1}$

Cas CA :  $\Delta S = 26,535048 \text{ J.K}^{-1} = 26,5 \text{ J.K}^{-1}$

Cas AB :  $\Delta S = -7,5945884 \text{ J.K}^{-1} = -7,59 \text{ J.K}^{-1}$

3. **L'entropie est une grandeur extensive, l'entropie totale du cycle est la somme des entropies.**

**AN :**  $\Delta S = -0,0131464 \text{ J.K}^{-1} = -0,01 \text{ J.K}^{-1}$

*remarque.* L'entropie est nulle au chiffre significatif près.

Une autre réponse possible est de dire que l'entropie est une fonction d'état, elle est donc nulle sur un cycle.

4. **Résultats :**

Cas BC :  $T = T_A e^{\frac{\Delta S}{C_V}}$

Cas CA :  $T = T_C e^{\frac{\Delta S}{C_P}}$

Cas AB :  $T = T_A$

L'aire sous la courbe est  $\int T dS = Q$ .

**Exercice 3****Irréversibilités d'une boisson "on the rocks" (\*\*)**

## 1. Les trois états finaux possibles sont :

- \* La glace a entièrement fondu, il n'y a que de l'eau à une température supérieure à  $0^\circ\text{C}$ .
- \* L'eau a gelé, il n'y a que de la glace à une température inférieure à  $0^\circ\text{C}$ .
- \* On atteint un équilibre eau/glace à une température de  $0^\circ\text{C}$ .

## 2. La capacité thermique massique de la glace et de l'eau sont du même ordre de grandeur. Il en est de même pour la température.

Or la masse d'eau est nettement supérieure à la masse de glace.

Il est donc peu probable que  $\theta_3 < 0^\circ\text{C}$ .

*remarque.* En pratique, nous allons considérer le cas  $\theta_3 > 0^\circ\text{C}$  et faire les calculs en supposant qu'il est vérifié.

Si l'on aboutit bien à  $\theta_3 > 0^\circ\text{C}$ , nous considérerons que l'hypothèse est bien vérifiée.

Si notre hypothèse était fautive, nous aboutirions à une incohérence avec un  $\theta_3 \leq 0^\circ\text{C}$ .

Il faudrait alors considérer l'hypothèse  $\theta_3 = 0^\circ\text{C}$  et vérifier que l'on n'aboutit pas à une absurdité.

3. La glace va se réchauffer de  $\theta_2$  à  $0^\circ C$ , elle va ensuite totalement fondre et l'eau ainsi obtenue va passer de la température  $0^\circ C$  à  $\theta_3$ .

L'eau va se refroidir de la température  $\theta_1$  à  $\theta_3$ .

4. **Notions clés :**

- \* À pression constante,  $\Delta H = Q$ .
- \* Pour une transformation adiabatique,  $Q = 0$ .
- \* Pour une transformation à pression constante,  $\Delta H = mC_p^m \Delta T$ .
- \* Pour un changement d'état,  $\Delta H = m\Delta_{fus}H$

**Résultats :** On note  $\theta_0 = 0^\circ C$ ,

$$\theta_3 = \frac{m_1\theta_0 + m_2\theta_2}{m_1 + m_2} - \frac{m_1}{m_1 + m_2} \frac{\Delta_{fus}H}{C_p^m(eau)} + \frac{m_1}{m_1 + m_2} \frac{C_p^m(glace)}{C_p^m(eau)} (\theta_1 - \theta_0)$$

**AN :**  $\theta_3 = 15^\circ C$

5. **Notions clés :**

- \*  $dS = \frac{\delta Q}{T}$
- \* À pression constante,  $\delta Q = mC_p^m dT$
- \*  $\frac{dT}{T}$  s'intègre en  $\ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right)$
- \* L'entropie est une quantité extensive.

**Résultats :**  $\Delta S_{eau} = m_2 C_p^m(eau) \ln\left(\frac{\theta_3}{\theta_2}\right)$

$$\Delta S_{glace} = m_1 C_p^m(glace) \ln\left(\frac{\theta_0}{\theta_1}\right) + m_1 C_p^m(eau) \ln\left(\frac{\theta_3}{\theta_0}\right) + \frac{m_1 \Delta_{fus}H}{\theta_0}$$

**AN :**  $\Delta S_{eau} = -14,8 \text{ J.K}^{-1}$

$\Delta S_{glace} = 15,29 \text{ J.K}^{-1} = 15,3 \text{ J.K}^{-1}$

6. L'entropie totale de la transformation vaut  $\Delta S = 0,5 \text{ J.K}^{-1}$ .

Or la transformation est adiabatique, elle est donc réversible si  $\Delta S = 0$ .

Ce n'est pas le cas, la transformation est donc irréversible.

## Exercice 4

### Variation d'entropie au cours d'un pique-nique (\*\*)

1. **Notion clé :** Pour un gaz parfait,  $PV = nRT$

**Résultat :**  $n = \frac{P_a(V_g - V_n)}{RT_a}$

**AN :**  $n = 0,8205973 \text{ mol} = 0,8 \text{ mol}$

2. **Notion clé :** Pour un gaz parfait diatomique,  $C_V = \frac{5}{2}nR$ .

**Résultat :**  $C_a = \frac{5}{2}nR$  et  $C_n = \rho_n V_n C^m$

**AN :**  $C_a = 10,233669 \text{ J.K}^{-1} = 10 \text{ J.K}^{-1}$  et  $C_n = 4 \text{ kJ.K}^{-1}$

3. **Notions clé :**

- \* Pour une transformation adiabatique,  $Q_{tot} = 0$ .
- \* Pour un gaz parfait,  $\delta Q = C_V dT + PdV$ .
- \* La glacière est considérée rigide, le volume d'air reste donc constant.
- \* À volume constant, pour un liquide ou un solide,  $\delta Q = CdT$ .

**Résultat :**  $T_f = \frac{C_n T_n + T_a C_a + T_g C_g}{C_n + C_a + C_g}$

**AN :**  $T_f = 280,7614 \text{ K} = 7^\circ \text{C}$

*remarque.* L'air a peu d'influence sur l'évolution de la température de la nourriture.

4. **Notion clé :** Pour un gaz parfait,  $PV = nRT$

**Résultat :**  $P = \frac{nRT_f}{V_g - V_a}$

**AN :**  $P = 95773.974 \text{ Pa}$

*remarque.* La pression à l'intérieur de la glacière est inférieure à celle à l'extérieur, il y a donc une force de pression qui tend à fermer la porte de la glacière.

5. **Notions clé :**

\*  $dS = \frac{\delta Q}{T}$

\* Pour un gaz parfait,  $\delta Q = C_V dT + PdV$

\* Plus généralement,  $\delta Q = C_V dT + \ell dV$

\* Pour un liquide ou un solide,  $C_V \approx C_P \approx C$

\* En intégrant  $\frac{dT}{T}$ , on trouve  $\ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right)$

**Résultat :**

\*  $\Delta S_a = C_a \ln\left(\frac{T_f}{T_a}\right)$

\*  $\Delta S_g = C_g \ln\left(\frac{T_f}{T_a}\right)$

\*  $\Delta S_n = C_n \ln\left(\frac{T_f}{T_n}\right)$

**AN :**

\*  $\Delta S_a = -0,4418819 \text{ J.K}^{-1} = -0,4 \text{ J.K}^{-1}$

\*  $\Delta S_g = -43,179225 \text{ J.K}^{-1} = -40 \text{ J.K}^{-1}$

\*  $\Delta S_n = 51,78529 \text{ J.K}^{-1} = 50 \text{ J.K}^{-1}$

6. **Notions clé :**

\* L'entropie est extensive.

\* La transformation est adiabatique, donc  $Q_{tot} = 0$ .

\* Une transformation est réversible si  $\Delta S = \frac{Q}{T}$

*remarque.* On trouve  $\Delta S_{tot} = \Delta S_a + \Delta S_g + \Delta S_n > 0$ , la transformation est donc irréversible.

Cependant, étant donné les chiffres significatifs, la valeur de  $\Delta S_{tot}$  est comprise dans l'erreur. D'un point de vue strict, on ne peut rien conclure sur la réversibilité de la transformation du fait de la faible précision sur le calcul de l'entropie.

## Exercice 5

### Évolutions pour un système non isolé (\*\*\*)

1. a. On néglige la masse du piston, à l'équilibre, on a donc égalité des pressions.

$$P_f = 2 \text{ bar}$$

b) **Notion clé :** Pour un gaz parfait,  $PV = nRT$

$$\text{Résultat : } V = \frac{nRT}{P}$$

$$\text{AN : } V = 0.012471 \text{ m}^3 = 1 \text{ L}$$

c. **Notion clé :** Pour un gaz parfait,  $dU = C_V dT$

$$\text{Résultat : } \Delta U = 0$$

d. **Notions clé :**

\* Puisque l'on a équilibre mécanique à tout instant, la pression est bien définie et  $\delta W = -PdV$

\* Pour un gaz parfait,  $PV = nRT$

\* On intègre  $\frac{dV}{V}$  en  $\ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$

$$\text{Résultat : } W = -nRT \ln\left(\frac{P_i}{P_f}\right)$$

$$\text{AN : } W = 1728,8477 \text{ J} = 2.10^3 \text{ J}$$

e. **Notion clé :**  $\Delta U = W + Q$

$$\text{AN : } Q = -2.10^3 \text{ J}$$

f. **Notion clé :**  $dS = \frac{\delta Q}{T}$

$$\text{AN : } \Delta S = -5,7628257 \text{ J.K}^{-1} = -6 \text{ J.K}^{-1}$$

*remarque.* On a  $\Delta S = \frac{Q}{T}$ , la réaction est donc réversible.

2. a. L'état final est un état d'équilibre, on a donc toujours équilibre des forces de pression, donc  $P_f = 2\text{bar}$ . Puisque l'on a également équilibre thermique de l'état final, le volume final reste également le même.

b)  $U$  est une fonction d'état et ne dépend donc que des valeurs initiales et finales de la transformation.

Ces valeurs étant les même que dans le cas précédent, on a les même  $P_f$ ,  $V_f$  et  $T_f$ , on a de même  $\Delta U = 0$ .

c) Puisque l'on n'a pas équilibre mécanique à tout instant, on n'a pas à tout instant équilibre des pressions entre l'intérieur et l'extérieur du piston.

Nous allons alors utiliser  $\delta W = -P_{ext}dV$ , avec  $P_{ext} = 2\text{bar}$ , on néglige la transition de 1 à 2 bar dans le milieu extérieur.

$$\text{Résultat : } W = nRT \left( \frac{P_f}{P_i} - 1 \right)$$

$$\text{AN : } W = 2494,2 \text{ J} = 2.10^3 \text{ J}$$

d. De même que précédemment,  $Q = -2494,2 \text{ J} = -2.10^3 \text{ J}$

e.  $S$  est une fonction d'état, les valeurs initiales et finales étant les même dans les deux transformations considérées, on a donc  $\Delta S = -6 \text{ J.K}^{-1}$ .

$$\text{Cependant } \frac{Q}{T} = -8,314 \text{ J.K}^{-1} = -8 \text{ J.K}^{-1}$$

On a ainsi  $\Delta S > \frac{Q}{T}$ , la transformation est donc irréversible.