

DEUXIEME PRINCIPE : BILANS ENTROPIQUES

1. Contact de deux solides de températures différentes :

Deux solides, de capacités thermiques C_1 et C_2 , le premier à la température T_1 et le second à la température $T_2 < T_1$ sont mis en contact. Le système constitué des deux solides est considéré comme isolé.

- En établissant un bilan énergétique, exprimer la température finale T_f d'équilibre du système.
- Calculer les variations d'entropie subies par chacun des deux corps, et exprimer la variation d'entropie globale du système. Pourquoi cette variation est-elle nécessairement positive ?

$R :$ a) $\Delta H = 0$ donne : $T_f = (C_1 T_1 + C_2 T_2) / (C_1 + C_2)$.
b) $\Delta S_{tot} = C_1 \ln(T_f / T_1) + C_2 \ln(T_f / T_2)$. $\Delta S_{tot} = S_{création} > 0$.

2. Echauffement d'un solide :

On chauffe, à l'aide d'une source thermique de température $T_S = 600$ K, une mole de cuivre solide, de telle sorte que le matériau passe de la température ambiante $T_a = 293$ K à la température finale $T_f = 320$ K. Sa variation de volume est négligeable, et sa capacité thermique molaire est égale à $3R$.

Effectuer le bilan entropique : variation d'entropie ΔS du système (le morceau de cuivre), entropie échangée avec la source de chaleur, et entropie produite dans la transformation (entropie de création).

$R :$ $\Delta H = Q = n C_m (T_f - T_a)$; $S_e = Q / T_S$; $\Delta S = n C_m \ln(T_f / T_a)$; $S_c = \Delta S - S_e$.

3. Entropie produite dans une résistance chauffante :

Un courant électrique d'intensité $I = 5$ A circule dans un conducteur ohmique, de résistance $R = 44 \Omega$ pendant une durée $\tau = 1$ heure.

La puissance dissipée par effet Joule augmente la température du conducteur de la valeur initiale $T_i = 293$ K à la valeur finale $T_f = 313$ K. Le transfert thermique fourni permet de chauffer une chambre à la température de $T_a = 293$ K.

Sachant que la capacité thermique du résistor est de 5 J.K^{-1} , établir le bilan entropique : la variation d'entropie du conducteur ohmique, l'entropie échangée par ce conducteur avec la pièce et l'entropie produite dans la transformation.

$R :$ $\Delta S = C_R \ln(T_f / T_i)$; $S_e = Q / T_a$ avec $Q = -(RI^2 \tau - C_R(T_f - T_i))$.

4. Variation d'entropie d'un gaz parfait :

Une mole d'un gaz parfait diatomique, de coefficient $\gamma = 1,40$ passe de l'état A à l'état B par une transformation isotherme, puis de l'état B à l'état C par une transformation isobare puis est ramené à l'état initial A par une transformation supposée adiabatique et réversible.

1°) Exprimer la variation d'entropie subie par le gaz en fonction des variables d'état entre les états A, B et C.

On donne $P_A = 1,00$ bars ; $T_A = 298$ K ; $P_B = 2,00$ bars ; $S_A = 192 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Donner dans un tableau les valeurs numériques des différentes variables d'état P, V, T ainsi que de l'entropie du gaz dans les différents états. Vérifier numériquement que $\Delta S(AC) = 0$

2°) Représenter la transformation en diagramme P-V ; P-T et T-S.

Etablir l'équation des isobares en diagramme (T,S).

3°) Calculer le travail et le transfert thermique reçu par le gaz dans les différentes étapes du cycle. La seule source de chaleur est l'atmosphère, de température $T = T_A = 298 \text{ K}$. Calculer l'entropie créée S_c sur un cycle ABCA. Quel est le signe de S_c , conclusion ?

4°) On envisage maintenant deux sources : une source froide, recevant un transfert thermique à $T_{fr} = 298 \text{ K}$ (l'atmosphère) et une source chaude cédant un transfert thermique à $T_{ch} = 400 \text{ K}$. Calculer alors la valeur de S_c . Conclusion ?

$$R : 1^\circ) \Delta S = C_p \cdot \ln(T_C/T_A) - nR \ln(P_B/P_A) ; T_c = T_A \left(\frac{P_A}{P_C} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} . 2^\circ) T(S) = T_o \exp((S-S_o)/C_p)$$

$$3^\circ) W_{cy} = nRT_A \ln 2 - P_B(V_C - V_B) + nC_{vm}(T_A - T_C). S_c = -S_e = W_{cy}/T_A.$$

$$\text{or } W_{cy} = -1360 \text{ kJ/mol} < 0 : \text{processus impossible !}$$

$$4^\circ) S_c = -(S_e(BC) + S_e(AB)) \text{ car sur CA : } S_e = 0 \text{ et } \Delta S_{cy} = 0.$$

$$\text{Alors } S_c = -(Q_{BC}/T_{ch}) - (Q_{AB}/T_{fr}) > 0 ; \text{ ce cycle est donc réalisable.}$$

5. Compression isotherme et monotherme d'un gaz parfait :

Soit n moles d'un gaz parfait de coefficient $\gamma = C_p/C_v$ connu, enfermées dans un cylindre, sous la pression initiale P_1 équilibrée par un piston de masse m_0 , (donc de poids $m_0 g$). On considère que l'extérieur est vide, de pression négligeable. On note s la section du cylindre. Ce cylindre, à parois diathermes, est plongé dans un thermostat de température T_0 constante.

1°) On envisage une transformation réversible, consistant à ajouter progressivement des masses très petites, de valeur totale m , sur le piston. Faire un bilan entropique de la transformation.

2°) On lâche maintenant brusquement une masse m sur le piston. La transformation est maintenant irréversible. On la distingue en deux phases : dans un premier temps, le piston descend puis se stabilise à une certaine hauteur, suffisamment vite pour que les transferts thermiques à travers la paroi du cylindre soient négligeables ; dans un deuxième temps, le gaz se refroidit lentement de la température T' atteinte lors de la première phase à la température T_0 finale, égale à celle du thermostat.

a) Quelle sera la variation d'entropie subie par le gaz dans cette transformation ? Le travail W et le transfert thermique Q échangés par le gaz avec l'extérieur seront-ils identiques au cas précédent ?

b) Calculer la température T' atteinte à la fin de la première phase.

c) Faire un bilan entropique de cette transformation. Quelle est l'entropie créée ? Vérifier le résultat obtenu en a) concernant la variation d'entropie du gaz dans la transformation.

$$R : 1^\circ) \Delta S = -nR \ln(1 + m/m_0) ; S_e = Q/T_0 \text{ avec } Q = -W \text{ et } W_{isoth} = nR \ln(1 + m/m_0).$$

2°) a) phase 1 : monobare adiabatique, phase 2 : isobare monotherme. ΔS inchangé.

$$b) \Delta U = W \text{ sur la phase 1 mène à } T' = T_0 + \frac{\gamma - 1}{\gamma} \frac{m}{m_0} T_0$$

$$c) \text{ phase 1 : } S_e = 0 ; \text{ phase 2 : } S_e = Q/T_0 \text{ avec } Q = \Delta H = nC_{pm}(T' - T_0).$$

$$S_c = \Delta S - S_e = nR \left[\frac{m}{m_0} - \ln \left(1 + \frac{m}{m_0} \right) \right]$$

6. Détente de Joule Gay-Lussac de la vapeur d'eau :

On réalise une détente de Joule Gay Lussac dans un récipient calorifugé constitué de deux compartiments de volumes respectifs V_1 et $V_2 - V_1$ reliés par un tube fermé par un robinet (R). Initialement, une mole de vapeur d'eau est contenue dans le récipient de gauche dans l'état E_1 ($P_1 = 100 \text{ bars}$; $T_1 = 773 \text{ K}$; $V_1 = 5,90 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$; $U_1 = 54,78 \text{ kJ}$; $S_1 = 6,594 \text{ kJ.K}^{-1}$) et le compartiment de droite est vide. On ouvre le robinet (R), la vapeur d'eau se détend et l'on atteint un état d'équilibre E_2 où la vapeur d'eau occupe le volume total V_2 . On mesure alors $T_2 = 753 \text{ K}$.

1°) La vapeur d'eau peut-elle être assimilée à un gaz parfait au cours de la détente ? Déterminer les caractéristiques P_2 ; V_2 ; U_2 et S_2 de l'état final en utilisant l'extrait des tables de la vapeur d'eau correspondant à une mole de vapeur d'eau à $T_2 = 753 \text{ K}$:

| | | | | | | |
|---------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| P en bar | 40 | 46 | 52 | 58 | 64 | 70 |
| V en $10^{-3} \cdot \text{m}^3$ | 1,51 | 1,31 | 1,15 | 1,02 | 0,923 | 0,839 |
| U en kJ | 55,14 | 55,04 | 54,96 | 54,80 | 54,70 | 54,59 |
| S en kJ/K | 6,963 | 6,890 | 6,825 | 6,766 | 6,712 | 6,662 |

2°) Calculer l'entropie créée au cours de l'évolution et commenter.

R : $T_f \neq T_i$; 1° loi de Joule non vérifiée. $U_f = U_i$, par interpolation linéaire dans le tableau : $P_2 = 59,2 \text{ bar}$; $V_2 = 1,06 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$; $S_2 = 6,755 \text{ kJ/K}$. $S_c = \Delta S = 161 \text{ J/K}$.

7. Détente de Joule Gay Lussac d'un gaz de Joule :

Un gaz de Joule est décrit par l'équation d'état : $P(V - nb) = nRT$.

On réalise une détente de Joule Gay Lussac dans un récipient calorifugé constitué de deux compartiments de volumes respectifs V_1 et $(V_2 - V_1)$ reliés par un tube fermé par un robinet (R) sur un échantillon de n moles de ce gaz, l'amenant de l'état initial (T_1, V_1) à l'état final (T_2, V_2) . Faire le bilan entropique de la transformation.

R : $\Delta U = 0$; sur un chemin iso- U : $dS = (P/T)dV$; $\Delta S = S_c = nR \cdot \ln((V_2 - nb)/(V_1 - nb))$

8. Bilan entropique d'un mélange de gaz parfaits :

Un cylindre isolé est séparé en deux parties par une paroi escamotable. A l'état initial, chaque compartiment a un volume $V_0 = 10$ litres et la température est de $T_0 = 300 \text{ K}$. L'un des compartiments contient de l'hélium sous une pression $P_1 = 10,0 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, l'autre contient de l'argon sous la pression $P_2 = 30,0 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, les deux gaz étant assimilables à des gaz parfaits de même C_{vm} et C_{pm} . On supprime la paroi : les deux gaz se mélangent. Lorsque la température et la pression sont uniformes, déterminer :

1°) les paramètres de l'état final.

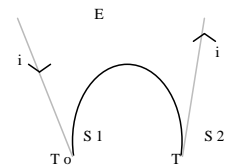
2°) la variation d'entropie du système global entre l'état initial et l'état final.

R : $T_f = 300 \text{ K}$; $P_f = 20 \text{ atm}$; $\Delta S = 93,6 \text{ J/K}$.

9. Etude d'un thermocouple :

Un thermocouple est un circuit formé de deux conducteurs métalliques de natures différentes.

Les soudures S_1 et S_2 étant portées à des températures différentes T_0 et T , il apparaît, aux bornes du circuit une f.e.m E fonction de ces températures.



Lorsque l'on mesure cette f.e.m par une méthode d'opposition, le courant i débité par le circuit est suffisamment faible pour que les phénomènes dissipatifs, essentiellement dus à l'effet Joule (Ri^2) soient négligeables (puisque du second ordre). Exprimer un bilan énergétique, puis entropique pour ce couple thermoélectrique. En déduire la f.e.m E en fonction des températures. On notera $V(T)$ la f.e.m. apparaissant au niveau des soudures pour une température T de la soudure S_2 , la soudure S_1 restant à la température T_0 .

R : $V(T_0)i - V(T)i + Ei = 0$; $\frac{V(T_0) \cdot i}{T_0} - \frac{V(T) \cdot i}{T} = 0$; $E = V(T_0) \cdot [(T - T_0)/T_0]$.

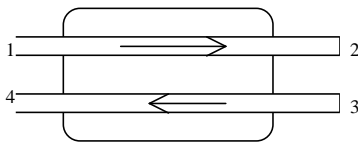
10. Entrée d'air :

Un récipient de volume V_0 , à la température T_0 , contient de l'air (assimilé à un gaz parfait) à la pression : $P = P^\circ (1-x)$; où P° est la pression atmosphérique. ($0 < x < 1$). Par un petit robinet, de l'air extérieur pénètre dans le récipient. L'atmosphère est à la pression P° et à la température T_0 . Le processus est supposé isotherme.

- Exprimer le travail et le transfert thermique fournis par l'atmosphère entre les états initial et final, en fonction de P° , V_0 et x .
- Faire un bilan entropique, au niveau de l'air contenu dans le récipient à l'état final, et de l'atmosphère. Calculer l'entropie de création apparue dans la transformation.

R : a) $W = -Q = xP^\circ V_0$. b) Raisonner en distinguant les sous systèmes (A) : les n_i moles de gaz initialement présentes dans le ballon et (B) : les $n_f - n_i$ moles de gaz y entrant. $\Delta S_A = (1-x)(P^\circ V_0 / T_0) \ln(1-x)$ et $\Delta S_B = 0$; $S_{\text{création}} = (P^\circ V_0 / T_0) [x + (1-x) \ln(1-x)]$.

11. Echangeur thermique :



On considère l'échangeur thermique (ET) ci-contre. Il est constitué de deux circulations parallèles d'air : dans l'une l'air évolue de l'état E_1 à l'état E_2 et dans l'autre de l'état E_3 à l'état E_4 .

Ces états sont caractérisés par une même pression $P = 1$ bar et des températures respectives T_1 , T_2 , T_3 et T_4 avec $T_3 \neq T_1$.

L'air est assimilé à un gaz parfait de masse molaire $M = 29$ g/mol et de coefficient $\gamma = 1,40$. On donne $R = 8,314$ J.K⁻¹.mol⁻¹.

L'échangeur thermique constitue un système ouvert (Σ) à deux entrées et deux sorties ; l'installation fonctionne en régime stationnaire avec un débit massique identique dans les deux circulations. On néglige les variations d'énergie mécanique.

On suppose que l'échangeur thermique est parfaitement calorifugé et que son fonctionnement est réversible.

On associe au système ouvert (Σ) un système fermé (Σ^*) tel qu'à l'instant t , (Σ^*) est constitué de (Σ) et des masses dm_1 et dm_3 qui vont rentrer dans (Σ) par chacune des entrées pendant la durée dt ; à l'instant $t + dt$, (Σ^*) est constitué de (Σ) et des masses dm_2 et dm_4 qui sont sorties de (Σ) pendant la durée dt .

1°) En appliquant le premier et le deuxième principe de la thermodynamique au système (Σ^*), établir deux relations entre les températures T_1 , T_2 , T_3 et T_4 .

2°) En supposant les températures T_1 et T_3 connues, déterminer les températures T_2 et T_4 et commenter.

3°) Dans un échangeur thermique réel, on relève $T_1 = 350$ K, $T_2 = 290$ K, $T_3 = 280$ K et $T_4 = 340$ K. Calculer l'entropie créée lors du transfert d'un kilogramme d'air dans chacune de circulations et commenter.

4°) En réalité, l'échangeur thermique n'est pas parfaitement calorifugé, de telle sorte qu'il cède de la chaleur à l'atmosphère, considérée comme un thermostat dont la température est $T_0 = 293$ K. On a alors $T_1 = 350$ K, $T_2 = 290$ K, $T_3 = 280$ K et $T_4 = 330$ K. En appliquant le premier principe de la thermodynamique au système (Σ^*), calculer le transfert thermique Q algébriquement reçu par l'échangeur thermique lors du transfert d'un kilogramme d'air dans chacune des circulations et commenter. Calculer l'entropie créée correspondante et commenter.