

## Exercice 1

### Cas d'une Détente réversible

$$dS = dS_e + dS_c \Rightarrow \text{Trans réversible } dS_c = 0 \Rightarrow dS = dS_e \Rightarrow dS = \frac{\delta Q}{T}$$

$$\text{Transformation adiabatique} \Rightarrow \delta Q = 0 \Rightarrow dS = dS_e = 0$$

$\Delta S$  étant une fonction d'état, on décompose la transformation en 2 transformations successives (1-3) et (3-2):  $\Delta S_{12} = \Delta S_{13} + \Delta S_{32}$

$$\mathbf{1 \rightarrow 3: \text{Transf isobare + réversible: } \Delta S_{13} = \Delta S_{e13} + \Delta S_{c13} \Rightarrow \Delta S_{c13} = 0}$$

$$\Rightarrow \Delta S_{13} = \Delta S_{e13} \Rightarrow \Delta S_{13} = \int_{T_1}^{T_3} \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T} \text{ avec } \delta Q_{\text{rév}} = n C_p dT$$

$$\Rightarrow \Delta S_{13} = \int_{T_1}^{T_3} \frac{n C_p dT}{T}$$

$$\Rightarrow \Delta S_{13} = n C_p \int_{T_1}^{T_3} \frac{dT}{T} \Rightarrow \Delta S_{13} = n C_p \ln \frac{T_3}{T_1}$$

$$C_p - C_v = R \text{ et } \gamma = \frac{C_p}{C_v} \Rightarrow C_v = \frac{C_p}{\gamma} \Rightarrow C_p - \frac{C_p}{\gamma} = R \Rightarrow C_p \left(1 - \frac{1}{\gamma}\right) = R \Rightarrow C_p = \frac{\gamma \times R}{\gamma - 1} \Rightarrow$$

$$\Delta S_{13} = \frac{n \times \gamma \times R}{\gamma - 1} \ln \frac{T_3}{T_1} \text{ avec } T_3 = T_2 : 3 \rightarrow 2 : T = \text{cte}$$

$$\text{Gaz parfait} \Rightarrow P_1 V_1 = n R T_1 \Rightarrow T_1 = \frac{P_1 V_1}{n R} \Rightarrow T_1 = \mathbf{313.41 K}$$

$$\mathbf{1 \rightarrow 2 : \text{Trans adiabatique}} \Rightarrow p^{1-\gamma} T^\gamma = \text{cte} \Rightarrow p_1^{1-\gamma} T_1^\gamma = p_2^{1-\gamma} T_2^\gamma$$

$$T_2 = T_1 \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} \implies T_2 = \mathbf{197.88 K}$$

$$\Delta S_{13} = \frac{1 \times 1.4 \times 8.32}{1.4 - 1} \ln \frac{197.88}{313.41} = \mathbf{-13.39 J/K}$$

$$\mathbf{3 \rightarrow 2: \text{Transf isotherme réversible: } \Delta S_{32} = \Delta S_{e32} + \Delta S_{c32} \Rightarrow \Delta S_{c32} = 0}$$

$$\Rightarrow \Delta S_{32} = \Delta S_{e32} \Rightarrow \Delta S_{32} = \int \frac{Q_{\text{rev}}}{T}$$

$$\left. \begin{aligned} U = f(T) &\implies dU = n C_v dT \text{ (1ère loi de Joule)} \\ \implies \Delta U &= Q_{\text{rév}} + W_{\text{rév}} \end{aligned} \right\}$$

$$\implies T = \text{cte} \implies \Delta U = 0 \implies Q_{\text{rév}} = -W_{\text{rév}}$$

$$W_{\text{rév}} = \int_{V_1}^{V_2} -P_{\text{ext}} dv$$

$$P_{\text{ext}} = P_{\text{gaz}} = P$$

$$P \times v = n \times R \times T \Rightarrow P = \frac{n \times R \times T}{V}$$

$$W_{\text{rév}} = - \int \frac{n \times R \times T}{V} dV \Rightarrow Q_{\text{rév}} = \int \frac{n \times R \times T}{V} dv$$

$$\Delta S_{32} = \int \frac{n \times R \times T}{T V} dv \Rightarrow \Delta S_{32} = n \times R \int_{V_3}^{V_2} \frac{dv}{V} \Rightarrow \Delta S_{32} = n \times R \times (\ln V_2 - \ln V_3)$$

$$\Rightarrow \Delta S_{32} = n \times R \times \ln(V_2/V_3)$$

$$\mathbf{A T = cte} \quad PV = \text{cte} \Rightarrow P_3 V_3 = P_2 V_2 \Rightarrow \frac{V_2}{V_3} = \frac{P_3}{P_2} \text{ avec } P_3 = P_1 : \mathbf{1 \rightarrow 3: P = cte}$$

$$\Rightarrow \Delta S_{32} = n \times R \times \ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right) \Rightarrow \Delta S_{32} = 1 \times 8,32 \times \ln\left(\frac{10}{2}\right) \Rightarrow \underline{\Delta S_{32} = 13,39 \text{ J/K}}$$

$$\underline{\Delta S_{12} = -13,39 + 13,39 = 0}$$

### Cas d'une Détente irréversible

$$\Delta S_{12} = \Delta S_{e12} + \Delta S_{C12}$$

Nous sommes dans le cas d'une transformation irréversible  $\Rightarrow \Delta S_C > 0$

Transformation adiabatique irréversible  $\Rightarrow \delta Q = 0 \Rightarrow \Delta S_e = 0$  (pas d'échange avec le milieu extérieure)

Appliquons le 1er principe  $dU = \delta Q + \delta W$

Transformation adiabatique  $\delta Q = 0 \Rightarrow dU = \delta W \Rightarrow n C_V dT = -P_{\text{ext}} dV$

Avec Transformation irréversible  $\Rightarrow P_{\text{ext}} = P_{\text{final}} = P_2 = 2 \text{ atm}$

$$n C_V \int_{T_1}^{T_2} dT = -P_2 \int_{V_1}^{V_2} dV \Rightarrow n C_V (T_2 - T_1) = -P_2 (V_2 - V_1)$$

$$\Rightarrow n C_V (T_2 - T_1) = -P_2 \left( \frac{n \times R \times T_2}{P_2} - \frac{n \times R \times T_1}{P_1} \right)$$

$$T_2 = \frac{\frac{R}{\gamma-1} + R \frac{P_2}{P_1}}{\frac{R}{\gamma-1} + R} T_1 \Rightarrow T_2 = 258,30 \text{ K}$$

$$\Delta S_{12} = \Delta S_{13} + \Delta S_{32} = \Delta S_{e12} + \Delta S_{C12}$$

$$\Delta S_{13} = \Delta S_{e13} + \Delta S_{C13}$$

$$\Delta S_{32} = \Delta S_{e32} + \Delta S_{C32}$$

$$\underline{\Delta S_{12} = \Delta S_{C12}}$$

**1→3: Transf isobare+réversible:**  $\Delta S_{13} = \Delta S_{e13} + \Delta S_{C13} \Rightarrow \Delta S_{C13} = 0$

$$\Rightarrow \Delta S_{13} = \Delta S_{e13} \Rightarrow \Delta S_{13} = \int_{T_1}^{T_3} \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} \text{ avec } \delta Q_{\text{rev}} = n C_p dT$$

$$\Rightarrow \Delta S_{13} = \int_{T_1}^{T_3} \frac{n C_p dT}{T} \Rightarrow \Delta S_{13} = n C_p \ln \frac{T_3}{T_1}$$

$$\Rightarrow \Delta S_{13} = \frac{n \times \gamma \times R}{\gamma-1} \ln \frac{T_3}{T_1} \quad \text{avec } T_3 = T_2 \text{ car } 3 \rightarrow 2: T = \text{ste}$$

$$\Rightarrow \underline{\Delta S_{13} = -7,56 \text{ J/K}}$$

**3→2: Transf isotherme+réversible:**  $\Delta S_{32} = \Delta S_{e32} + \Delta S_{C32} \Rightarrow \Delta S_{C32} = 0$

$$\Rightarrow \Delta S_{32} = \Delta S_{e32} \Rightarrow \Delta S_{32} = \int \frac{Q_{\text{rev}}}{T}$$

$$\left. \begin{aligned} U = f(T) \Rightarrow dU = n C_V dT \text{ (1ère loi de Joule)} \\ \Rightarrow \Delta U = Q_{\text{rev}} + W_{\text{rev}} \end{aligned} \right\}$$

$$\Rightarrow T = \text{cte} \Rightarrow \Delta U = 0 \Rightarrow Q_{\text{rev}} = -W_{\text{rev}}$$

$$W_{\text{rev}} = \int_{V_1}^{V_2} -P_{\text{ext}} dv$$

$$P_{\text{ext}} = P_{\text{int}}$$

$$P \times V = n \times R \times T \Rightarrow P = \frac{n \times R \times T}{V}$$

$$W_{\text{rev}} = - \int \frac{n \times R \times T}{V} dV \Rightarrow Q_{\text{rev}} = \int \frac{n \times R \times T}{V} dV$$

$$\Delta S_{32} = \int \frac{n \times R \times T}{T V} dV \Rightarrow \Delta S_{32} = n \times R \int_{V_3}^{V_2} \frac{dV}{V} \Rightarrow \Delta S_{32} = n \times R \times (\ln V_2 - \ln V_3)$$

$$\Rightarrow \Delta S_{32} = n \times R \times \ln(V_2/V_3)$$

A  $T = \text{cte}$   $PV = \text{cte} \Rightarrow P_3 V_3 = P_2 V_2 \Rightarrow \frac{V_2}{V_3} = \frac{P_3}{P_2}$  avec  $P_3 = P_1$ :  $1 \rightarrow 3: P = \text{cte}$

$$\Rightarrow \Delta S_{32} = n \times R \times \ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right) \Rightarrow \Delta S_{32} = 1 \times 8,32 \times \ln\left(\frac{10}{2}\right) \Rightarrow \underline{\Delta S_{32} = 13,39 \text{ J/K}}$$

$$\Delta S_{12} = \Delta S_{13} + \Delta S_{32} = \Delta S_{e13} + \Delta S_{e32} = \Delta S_{c12}$$

$$\Delta S_{12} = \Delta S_{c12} \Rightarrow \Delta S_{c12} = -7,56 + 13,39 \Rightarrow \underline{\Delta S_{c12} = 5,83 \text{ J/K}}$$

### Exercice 2

Remarque : Le lac est un réservoir, sa température reste constante alors que la température du cube de glace va passer de  $-10^\circ\text{C}$  à  $15^\circ\text{C}$  qui sera la température d'équilibre finale. Donc la température du cube de glace va varier de 263 K à 288 K en subissant les transformations successives suivantes :

- 1  $\rightarrow$  2 : réchauffement de 263 K à 273 K ;
- 2  $\rightarrow$  3 : fusion de la glace à 273 K ;
- 3  $\rightarrow$  4 : réchauffement de 273 K à 288 K.

1) La variation d'entropie du cube de glace s'écrit donc :

$$\Delta S_{\text{cub}} = \Delta S_{12} + \Delta S_{23} + \Delta S_{34}$$

$$\text{Avec : } \Delta S_{12} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{m c_g dT}{T} = m c_g \ln \frac{T_2}{T_1} = 0,01 \cdot 2220 \ln \frac{273}{263} = 0,828 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_{23} = \frac{Q}{T} = \frac{m L_f}{T_2} = 0,01 \times 334 \cdot 10^3 \times \frac{1}{273} = 12,23 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_{34} = m c_l \ln \frac{T_4}{T_3} = 0,01 \times 4180 \times \ln \frac{288}{273} = 2,236 \text{ J/K}$$

$$\text{D'où : } \Delta S_{\text{cub}} = 0,828 + 12,23 + 2,236 = 15,29 \text{ J/K.}$$

2) La variation d'entropie du lac est :

$\Delta S_{\text{lac}} = Q_{\text{lac}} / T$ , avec :  $Q_{\text{lac}}$  : la quantité de chaleur échangé avec le cube et  $T_s$  : la température du lac.

L'échange de chaleur a lieu uniquement entre les deux composantes du système, donc :

$$Q_{\text{lac}} + Q_{\text{cub}} = 0 \quad \text{Or, } Q_{\text{lac}} = -Q_{\text{cub}} = -(Q_{12} + Q_{23} + Q_{34})$$

$$\text{Avec : } Q_{12} = m \cdot c_g (T_2 - T_1) = (0,01) \cdot (2220) \cdot 10 = 222 \text{ J}$$

$$Q_{23} = m \cdot L_f = (0,01) \cdot (334) \cdot 10^3 = 3340 \text{ J}$$

$$\text{Et } Q_{34} = m \cdot c_l (T_4 - T_3) = (0,01) \cdot (4180) \cdot 15 = 627 \text{ J}$$

$$\text{D'où : } Q_{\text{lac}} = -(222 + 3340 + 627) = -4189 \text{ J} \quad \Rightarrow$$

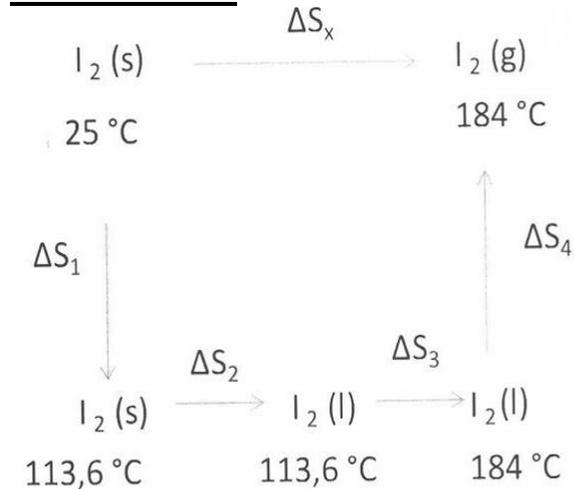
$$\Delta S_{\text{lac}} = Q_{\text{lac}} / T_s = -4189 / 288 = -14,54 \text{ J/K.}$$

3) La variation d'entropie de l'univers  $\Delta S_{uni}$ .

$$\Delta S_{uni} = \Delta S_{lac} + \Delta S_{cub} = 15,29 - 14,57 = 0,72 \text{ J/K}$$

Commentaire :  $\Delta S_{uni} > 0$ , le 2ème principe est vérifié.

### **EXERCICE 3**



$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{n C_p(I_2)_s dT}{T} \Rightarrow \Delta S_1 = n C_p(I_2)_s \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} \Rightarrow \Delta S_1 = n C_p(I_2)_s \ln(T) \Big|_{T_1}^{T_2}$$

$$\Rightarrow \Delta S_1 = n C_p(I_2)_s (\ln T_2 - \ln T_1) \Rightarrow \boxed{\Delta S_1 = n C_p(I_2)_s \ln \frac{T_2}{T_1}}$$

$$\Rightarrow \Delta S_1 = 154,6 \ln \frac{(113,6 + 273)}{(25 + 273)} \Rightarrow \boxed{\Delta S_1 = 14,21 \text{ J/mol.K}}$$

$$\boxed{\Delta S_2 = \frac{\Delta H_{fus}^\circ}{T_{fus}}} \Rightarrow \Delta S_2 = \frac{15633}{(113,6 + 273)} \Rightarrow \boxed{\Delta S_2 = 40,44 \text{ J/mol.K}}$$

$$\Delta S_3 = \int_{T_3}^{T_4} \frac{n C_p(I_2)_l dT}{T} \Rightarrow \Delta S_3 = n C_p(I_2)_l \int_{T_3}^{T_4} \frac{dT}{T} \Rightarrow \Delta S_3 = n C_p(I_2)_l \ln(T) \Big|_{T_3}^{T_4}$$

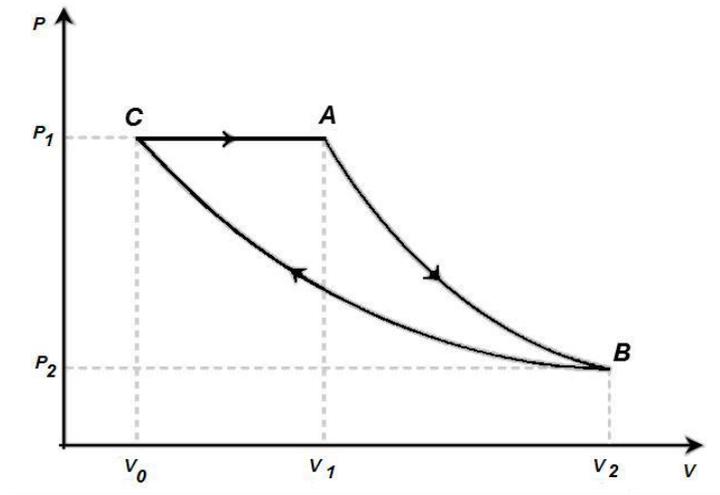
$$\Rightarrow \Delta S_3 = n C_p(I_2)_l (\ln T_4 - \ln T_3) \Rightarrow \boxed{\Delta S_3 = n C_p(I_2)_l \ln \frac{T_4}{T_3}}$$

$$\Rightarrow \Delta S_3 = 181,5 \ln \frac{(184 + 273)}{(113,6 + 273)} \Rightarrow \boxed{\Delta S_3 = 13,63 \text{ J/mol.K}}$$

$$\Delta S_4 = \frac{\Delta H_{vap}^\circ}{T_{vap}} \Rightarrow \Delta S_4 = \frac{25498}{(184 + 273)} \Rightarrow \Delta S_4 = 55,79 \text{ J/mol.K}$$

$$\Delta S_x = \Delta S_1 + \Delta S_2 - \Delta S_3 + \Delta S_4 \Rightarrow \Delta S_x = 124,07 \text{ J/mol.K}$$

#### Exercice 4



1/ le cycle thermodynamique est tracé dans un diagramme (p,V). voir la figure ci-dessus (sens horlogier). Le calcul du travail du cycle par l'intégrale  $-\int p dV$  est donc négatif. Le système fournit un travail et le cycle est moteur.

2/ la pression P1 se calcule à l'aide de la loi des gaz parfaits  $P_1 = \frac{nRT_1}{V_1} = 3,52 \cdot 10^6 \text{ Pa} = 35,2 \text{ bars}$ .

La transformation entre les états A et B est une détente adiabatique, au cours de laquelle la quantité  $TV^{\gamma-1}$  est une constante donc  $T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$

$$\implies T_2 = 196 \text{ K}$$

3/

- la transformation entre A et B est une détente adiabatique, donc  $Q_{AB} = 0$ .
- La transformation entre B et C est une compression isotherme.

$$\Delta U = 0 \text{ donc } Q_{BC} = -W_{BC}$$

$$Q_{BC} = nRT_2 \ln \frac{V_0}{V_2}$$

Le rapport des volumes est pour l'instant indéterminé mais puisque la compression est isotherme, on écrit :

$$P_2 V_2 = P_1 V_0 \text{ d'où } \frac{V_0}{V_2} = \frac{P_2}{P_1}$$

$$\text{Par ailleurs, } P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma$$

Finalement :

$$Q_{BC} = \gamma n R T_2 \ln \frac{V_1}{V_2}$$

$$Q_{BC} = 1,33 \cdot 8,31 \cdot 196 \ln(0,1) = -5000 \text{ J}$$

- De C à A, le gaz est réchauffé à pression constante et la chaleur fournie au gaz vaut :  $Q_{CA} = n C_P (T_1 - T_2)$

$$Q_{CA} = \frac{1,33}{1,33 - 1} \cdot 8,31 (423 - 196) = 7546 \text{ J}$$

4/

- la transformation entre A et B est adiabatique et réversible donc  $\Delta S_{AB} = 0$
- Pendant la compression isotherme BC :

$$\Delta S_{BC} = n R \ln \left( \frac{V_0}{V_2} \right) = \gamma \cdot n \cdot R \cdot \ln \left( \frac{V_1}{V_2} \right)$$

$$\Delta S_{BC} = 1,33 \cdot 8,31 \cdot \ln(0,1) = -25,5 \text{ J/K}$$

- Au cours du réchauffement isobare , on a :

$$\Delta S_{CA} = n C_P \ln \left( \frac{T_1}{T_2} \right) = n \frac{\gamma \cdot R}{\gamma - 1} \ln \left( \frac{T_1}{T_2} \right)$$

$$\Delta S_{CA} = \frac{1,33}{1,33-1} 8,31 \ln \left( \frac{423}{196} \right) = 25,5 \text{ J/K}$$

La variation totale d'entropie sur le cycle vaut :  $\Delta S_{cycle} = \Delta S_{AB} + \Delta S_{BC} + \Delta S_{CA} = 0$

Elle est nulle car l'entropie est une fonction d'état.

5/ sur un cycle, la variation d'énergie interne du gaz est nulle.

$$W + \sum Q = 0$$

$$W = -Q_{BC} - Q_{CA} = 5001 - 7546 = -2545 \text{ J}$$

( *travail négatif = travail fourni* )

Le cycle produit donc du travail. L'efficacité de cette machine est quantifiée par le rapport entre travail généré et énergie dépensée sous forme de chaleur fournie

$$\text{au gaz : } \eta = \frac{|W|}{Q_{CA}} = \frac{2545}{7546} = 33,7\%$$

Le rendement  $r$  de cette machine s'évalue en comparant son efficacité à l'efficacité maximale du cycle de Carnot :

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} = 1 - \frac{196}{423} = 53,7\%$$

$$\text{donc } r = \frac{n}{n_c} = \frac{33,7}{53,7} = 62,8\%$$