

## Second Principe

### EX 1 – Création d'entropie dans une expérience de calorimétrie

Un solide, de capacité thermique  $C_1 = m_1 c_1$  est plongé dans un liquide de capacité thermique  $C_2 = m_2 c_2$ , le premier à la température  $T_1$  et le second à la température  $T_2 < T_1$ . L'ensemble, placé dans un calorimètre de capacité thermique négligeable est considéré comme isolé.

1. En établissant un bilan énergétique, exprimer la température finale  $T_f$  d'équilibre du système.
2. Calculer les variations d'entropie subies par chacun des deux corps, et exprimer l'entropie créée par cette expérience. Commenter.

### EX 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  $3R$ .

1. Effectuer le bilan entropique : variation d'entropie  $\Delta S$  du système (le morceau de cuivre), entropie échangée avec la source de chaleur, et entropie produite (créée) dans la transformation.

On considère maintenant que le solide est laissé en contact avec le thermostat jusqu'à l'équilibre thermique à la température  $T_s$ .

2. Montrer que quelque soit les valeurs de  $T_a$  et  $T_s$ , l'entropie créée est positive. On pourra poser  $x = \frac{T_a}{T_s}$ .

### EX 3 – Bilans d'entropie pour un gaz parfait subissant un cycle

Une quantité de matière  $n$  de gaz parfait de coefficient adiabatique  $\gamma = 1.4$  parcourt le cycle décrit ci-dessous. Le gaz est initialement dans l'état  $A$  de pression  $p_A = 1.00$  bar, de température  $T_A = 144.4$  K et de volume  $V_A = 4.14 \cdot 10^{-4}$  m<sup>3</sup>.

- A → B :** Le gaz subit un évolution adiabatique réversible qui l'amène à la température  $T_B = 278.8$  K.
- B → C :** Au contact d'un thermostat de température  $T_B$ , le gaz subit une détente isotherme quasi-statique qui ramène son volume à  $V_A$ .
- C → A :** Le gaz subit un refroidissement isochore à volume  $V_A$  au contact d'un thermostat à la température  $T_A$ .

1. Dessiner le cycle effectué par le gaz dans le diagramme de Clapeyron.
2. Calculer la quantité de matière  $n$  de gaz qui subit la transformation.
3. Calculer le volume  $V_B$  dans l'état  $B$ .
4. Calculer la variation d'entropie du gaz  $\Delta S_{BC}$ , ainsi que  $S_{e_{BC}}$  et  $S_{c_{BC}}$ .
5.
  - a) Calculer la variation d'entropie du gaz  $\Delta S_{CA}$  et la comparer à  $\Delta S_{BC}$ .
  - b) Calculer le transfert thermique  $Q_{CA}$  échangé avec le thermostat.
  - c) En déduire la valeur de l'entropie créée  $S_{c_{CA}}$  au cours de l'évolution isochore. Quelle est la cause de création d'entropie ?

### EX 4 – Compressions isotherme ou monotherme d'un gaz parfait

On considère  $n$  moles d'un gaz parfait de coefficient  $\gamma$  connu, enfermées dans un cylindre, sous la pression initiale  $P_1$  équilibrée par un piston de masse  $m_0$  dans le champ de pesanteur  $g$ . Dans la partie supérieure du cylindre, au dessus du piston, un second compartiment est vide (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 quasi-statique, consistant à ajouter progressivement des masses très petites sur le piston<sup>1</sup>, de valeur totale  $m$ . 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.

<sup>1</sup>. On peut considérer un dispositif automatique permettant d'ajouter des masses tout en maintenant le vide dans le compartiment supérieur.

**EX 5 – 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 ( $\mathcal{R}$ ). Initialement, une mole de vapeur d'eau est contenue dans le récipient de gauche dans l'état  $\mathcal{E}_1$  ( $P_1 = 100 \text{ bar}$ ;  $T_1 = 773 \text{ K}$ ;  $V_1 = 5,90 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ ;  $U_1 = 54,78 \text{ kJ}$ ;  $S_1 = 6,594 \text{ kJ.K}^{-1}$ ) et le compartiment de droite est vide. On ouvre le robinet ( $\mathcal{R}$ ), la vapeur d'eau se détend et l'on atteint un état d'équilibre  $\mathcal{E}_2$  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  $T_2 = 753 \text{ K}$  :

$P$ (bar)	40	46	52	58	64	70
$V$ ( $10^{-3} \text{ m}^3$ )	1,51	1,31	1,15	1,02	0,923	0,839
$U$ (kJ)	55,14	55,04	54,96	54,80	54,70	54,59
$S$ (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.

**EX 6 – 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 :  $P = P_0(1 - x)$ ; où  $P_0$  est la pression atmosphérique et  $0 < x < 1$ .

Par un petit robinet, de l'air extérieur pénètre dans le récipient. L'atmosphère est à la pression  $P_0$  et à la température  $T_0$ . Le processus est supposé isotherme.

1. Exprimer le travail et le transfert thermique fournis par l'atmosphère entre les états initial et final, en fonction de  $P_0$ ,  $V_0$  et  $x$ .
2. Faire un bilan entropique, au niveau de l'air contenu dans le récipient à l'état initial, et dans l'atmosphère. Calculer l'entropie de création apparue dans la transformation.

**EX 7 – Entropie de mélange - Paradoxe de Gibbs<sup>2</sup>**

On considère un récipient adiabatique divisé par une paroi en deux compartiments de volume respectif  $V_1$  et  $V_2$ . Le compartiment 1 contient  $n_1$  moles d'un gaz parfait  $G_1$  et le compartiment 2 contient  $n_2$  moles d'un gaz parfait  $G_2$  différent de  $G_1$ . La température et la pression ont la même valeur dans les deux compartiments.

2. En prolongement de l'approche documentaire sur la définition statistique de l'entropie.

1. Sans fournir d'énergie aux gaz, on supprime la cloison. Déterminer l'état d'équilibre final du système et l'entropie créée par ce mélange.
2. On répète l'expérience en mettant le même gaz dans les deux compartiments. Déterminer l'entropie créée dans ce cas. Peut-on appliquer le résultat précédent?

**EX 8 – Equilibre statistique d'un fil de laine<sup>3</sup>**

On considère une fibre de laine constituée de  $N$  molécules (polypeptides) indépendantes alignées bout-à-bout. Chaque molécule peut se rétrécir en adoptant une structure hélicoïdale caractérisée par un niveau d'énergie supérieur. Elle peut donc se trouver dans deux états possibles :

- l'état fondamental, de longueur  $l$  et d'énergie  $E_1$ ,
- l'état excité, de longueur  $l - a$  et d'énergie  $E_2 > E_1$ . On pose  $\Delta E = E_2 - E_1$ .

On note  $N_1$  ( $N_2$ ) le nombre de molécules dans l'état fondamental (excité). Un *macro-état* est caractérisé par la longueur  $L(N_1)$  de la fibre de laine.

1. Exprimer la longueur  $L(N_1)$  en fonction de  $N_1$ .
2. Exprimer l'énergie  $E(N_1)$  du fil.
3. Dénombrer les  $\Omega(N_1)$  *micro-états* du fil permettant de réaliser un même macro-état  $L(N_1)$ . En déduire l'entropie statistique  $S(N_1)$  du fil.
4.  $N$ ,  $N_1$  et  $N_2$  étant a priori très élevés, approximer  $S(N_1)$  en ne conservant que les termes dominants. On utilisera la formule de Stirling :

$$n! \underset{n \rightarrow \infty}{\sim} \sqrt{2\pi} n^{n+\frac{1}{2}} e^{-n}$$

5. Le fil est en contact avec un thermostat de température  $T$ , et ses extrémités sont libres. En appliquant le premier et le second principe, montrer qu'à l'équilibre thermodynamique, son état macroscopique correspond à  $F(N_1) = E(N_1) - TS(N_1)$  minimale<sup>4</sup>. On assimilera la variation d'énergie interne à celle de  $E(N_1)$ .
6. En déduire qu'à l'équilibre thermodynamique, l'état macroscopique vérifie

$$N_1 = \frac{N}{1 + \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right)}$$

7. Montrer que cela correspond à supposer une distribution statistique de Boltzmann pour les états des molécules.
8. Expliquer l'effet de la température sur la laine.

3. En prolongement de l'approche documentaire sur la définition statistique de l'entropie, et de celle sur la fonction de Boltzmann.

4.  $F$  s'appelle l'énergie libre.