

Dans tous les exercices, le système considéré sera, sauf mention du contraire, macroscopiquement au repos dans un référentiel galiléen.

Les gaz seront, sauf mention du contraire, considérés parfaits, de coefficient $\gamma = \text{cste}$.

Exercices d'application : Compressions adiabatiques, cylindre à deux compartiments, entropie dans la cuisine, congélation, bilan entropique dans un résistor.

Culture en sciences physiques : Bouillant de Franklin approche de la réversibilité, surfusion du phosphore, entropie de mélange.

Corrigés en TD : Compressions adiabatiques, cylindre à deux compartiments, bouillant de Franklin, congélation, approche de la réversibilité.

Bilans entropiques du gaz parfait

Exercice 1 : Cylindre séparé en deux compartiments

Un cylindre rigide, à parois athermanes, est divisé en deux parties étanches, de même volume $V_0 = 25 \text{ L}$, par un piston diatherme vertical, de capacité thermique négligeable, initialement bloqué. Les deux compartiments contiennent le même gaz parfait à la température $T_0 = 300 \text{ K}$ et aux pressions respectives $P_1 = 1,0 \text{ bar}$ et $P_2 = 3,0 \text{ bar}$.

On libère le piston qui se déplace en translation sans frotter et finit par s'immobiliser dans une nouvelle position d'équilibre (cf. figure 1).



FIG. 1 : Évolution spontanée dans un récipient divisé en deux compartiments.

Déterminer les expressions des volumes de chacun des compartiments à l'état final. En déduire la variation d'entropie de chacun des gaz puis l'entropie créée S_c au cours de cette évolution. Vérifier son signe.

Exercice 2 : Compressions adiabatiques

1. Déterminer :

- la variation d'entropie, calculée à partir des paramètres d'état initiaux et finaux,
- l'entropie créée.

lors des compressions adiabatiques quasistatique/brutale du 2^e des exercices portant sur le premier principe.

2. Vérifier le signe de l'entropie créée. On sera amené à étudier la concavité de la fonction : $f(x) = \gamma x^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$ pour en déduire le signe de $f(x) - f_{t1}(x)$ avec $f_{t1}(x)$ l'équation de la tangente à $f(x)$ en $x = 1$.

Systemes quelconques

Exercice 3 : Bilan entropique dans un résistor

Un résistor de résistance R est parcouru par un courant d'intensité I stationnaire pendant une durée Δt . Déterminer la variation d'entropie et l'entropie créée dans le conducteur dans les deux cas suivants :

- la température du résistor est maintenue constante par contact thermique avec un thermostat à T_{th} . On déterminera également la variation d'entropie et l'entropie créées pour le thermostat,
- le résistor est isolé thermiquement.

Données : $I = 10 \text{ A}$; $R = 20 \Omega$; $C = 8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$; $T_{\text{th}} = 293,15 \text{ K}$; $\Delta t = 1 \text{ s}$.

Exercice 4 : L'entropie dans la cuisine

On refroidit un verre contenant $m = 200 \text{ g}$ d'eau, à la température ambiante $T_a = 300 \text{ K}$, dans un réfrigérateur à la température $T_r = 275 \text{ K}$.

- Calculer l'entropie créée lorsque l'eau a atteint la température T_r .
- Même question si on sort le verre d'eau du réfrigérateur, à la température T_r et on attend qu'il revienne à la température $T = 300 \text{ K}$. Commenter.

On considérera que les variations de volume sont négligeables et que la capacité thermique massique de l'eau est constante et égale à $c = 4,18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Changements d'état

Exercice 5 : Variation d'entropie lors d'une congélation

Que vaut la variation d'entropie lorsque l'on congèle un kilogramme d'aliments dans un congélateur ? Quelle est l'entropie créée ?

Données :

- Température extérieure $\theta_i = 20 \text{ }^\circ\text{C}$; température intérieure $\theta_f = -18 \text{ }^\circ\text{C}$.
- Capacité thermique massique des aliments décongelés : $c_d = 3,6 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$.
- Capacité thermique massique des aliments congelés : $c_c = 1,5 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$.
- Enthalpie massique de fusion des aliments : $\ell = 2,5 \cdot 10^2 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ à $0 \text{ }^\circ\text{C}$.

Exercice 6 : Bouillant de Franklin

On fait bouillir de l'eau dans un ballon de chimie de volume 1 L ouvert pendant suffisamment longtemps pour que tout l'air en soit chassé et qu'il n'y ait plus que de l'eau liquide et de la vapeur d'eau. On rebouche alors le ballon. L'eau liquide occupe alors la moitié de son volume. On utilisera les données de la table ??.

- (a) Quelles sont, immédiatement après le rebouchage, la température et la pression dans le ballon ?

TAB. 1 : Données de l'eau à 20 °C et 100 °C.

θ (°C)	P_{sat} (kPa)	liquide saturé			vapeur saturée		
		v_ℓ ($\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$)	h_ℓ ($\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$)	s_ℓ ($\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$)	v_{vap} ($\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$)	h_{vap} ($\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$)	s_{vap} ($\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$)
20	2,34	$1,0 \cdot 10^{-3}$	83,9	0,297	57,8	$2,45 \cdot 10^3$	8,37
100	$1,0 \cdot 10^2$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	419	1,31	1,67	$2,68 \cdot 10^3$	7,35

Adiabatique monobare, puis monobare monotherme Le gaz est tout d'abord comprimé de manière adiabatique et monobare à la pression P_1 puis mis en contact de manière monobare avec un thermostat à la température T_0 .

Isotherme quasistatique Le gaz est comprimé infiniment lentement tout en restant en contact avec un thermostat à la température T_0 .

- Pour chacune des transformations, faire un schéma de l'évolution du système. Préciser également, quand on peut les déterminer, les signes des travaux et transferts thermiques sur chaque étape, ainsi que ceux des variations d'énergie interne et d'entropie.
- Comparer les variations d'entropie et d'énergie interne dans les deux transformations. Justifier que le travail reçu est supérieur dans la première transformation. Que peut-on en conclure pour les transferts thermiques ?
- Vérifier que l'entropie créée est supérieure pour la première transformation.

2. On généralise en considérant différentes transformations d'un système quelconque entre les mêmes états initial et final.

- Exprimer la variation d'entropie en fonction de la variation d'énergie interne, du travail et de l'entropie créée.
- En déduire :
 - que, si le travail reçu est positif, il est minimal si la transformation est réversible,
 - que, si le travail reçu est négatif, le travail fourni à l'extérieur est maximal si la transformation est réversible.

- Déterminer également le volume massique de l'ensemble du liquide et de la vapeur et en déduire la fraction massique en vapeur.
 - En déduire l'enthalpie et l'entropie massiques.
2. On laisse ensuite le système se refroidir jusqu'à la température ambiante.
- Quelles sont alors la température et la pression dans le ballon ?
 - En déduire la fraction massique en vapeur puis la variation d'enthalpie, d'entropie et l'entropie créée au cours de la transformation.
3. Justifier qu'on observe une ébullition si on fait couler de l'eau froide sur le ballon après l'avoir rebouché.

Exercice 7 : Surfusion du phosphore

Le phénomène de surfusion décrit l'état d'un corps pur à une pression P qui reste liquide à une température inférieure à la température de fusion à la pression considérée. Cet état est métastable et le liquide cristallise dès qu'on perturbe le système ou qu'on y ajoute un microcristal.

Dans un tube à essai très bien isolé thermiquement, en contact avec l'atmosphère de pression $P_0 = 1 \text{ atm}$, on a une masse $m = 30 \text{ g}$ de phosphore surfondu à la température $\theta = 42 \text{ °C}$.

- La surfusion cesse brusquement. Déterminer la composition du système et sa température quand le système est à l'équilibre.
- Déterminer la variation d'entropie correspondante.
- Reprendre les questions précédentes pour $\theta = 12,5 \text{ °C}$.

Données : Température de fusion du phosphore à pression atmosphérique $\theta_f = 44 \text{ °C}$, capacités thermiques massiques du phosphore solide $c_s = 0,795 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ et du phosphore liquide $c_l = 0,837 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, enthalpie de fusion du phosphore $l_f = 20,9 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ à $T_f(P_0)$.

Conséquences fondamentales

Exercice 8 : Comparaison de l'efficacité de différentes compressions

On compare différentes transformations d'un gaz, pas nécessairement parfait.

- On considère la compression d'un gaz des conditions (P_0, T_0, V_0) aux conditions $(P_1 > P_0, T_1 = T_0, V_1)$ selon deux chemins différents :

Exercice 9 : Approche de la réversibilité

On étudie dans cet exercice la possibilité de rendre des transformations réversibles en les effectuant en un grand nombre d'étapes.

Réchauffement par un thermostat On étudie l'évolution d'un corps de capacité thermique C constante, initialement à la température T_i en contact avec un thermostat à la température T_{th} . L'ensemble est isolé.

- Retrouver l'entropie créée S_c en fonction de C, T_{th} et T_i .
- On envisage maintenant d'amener le corps à la température T_{th} par équilibres thermiques successifs avec N thermostats aux températures T_n données par $T_n = T_i \left(\frac{T_{\text{th}}}{T_i}\right)^{\frac{n}{N}}, n = 1 \dots N$.
 - Quelle est l'entropie créée au cours de l'étape amenant la température du corps de n à $n+1$? En déduire l'entropie créée pour l'amener de T_i à T_{th} .
 - La transformation peut-elle être rendue réversible ?

Détente de Joule et Gay-Lussac Déterminer l'entropie créée lors de la détente de Joule et Gay-Lussac d'une mole de gaz parfait d'un volume V au volume $2V$. Peut-on rendre la transformation réversible par une succession de détentes infinitésimales ?

On rappelle qu'il s'agit d'une détente sans travail ni transfert thermique, au cours de laquelle on a donc $\Delta U = 0$.

Exercice 10 : \int Entropie de mélange et paradoxe de Gibbsⁱ

On considère deux gaz parfaits diatomiques différents (N_2 et O_2 par exemple). Une mole de chacun de ces gaz est contenue dans deux compartiments de même volume V d'un réservoir, séparés par une paroi. La température est initialement la même dans les deux compartiments. L'ensemble est isolé. On retire la paroi et le système atteint un nouvel état d'équilibre.

1. Calculer la variation d'entropie du système. Comparer à la variation d'entropie lors d'une détente de Joule et Gay-Lussac.
2. Commenter le résultat obtenu en termes d'« ordre » et « désordre ».
3. Appliquer ce résultat précédent si les deux compartiments contiennent le même gaz. Commenter. Pourquoi ce calcul n'est-il pas légitime ?

i. J. Gibbs physicien américain (1839-1903).

Correction de l'exercice 1

• Analyse.

Les quantités de matière sont nécessairement différentes dans chaque compartiment :

$$n_1 = \frac{P_1 V_0}{RT_0} = 1,0 \text{ mol} \quad \text{et} \quad n_2 = 3n_1 = 3,0 \text{ mol.} \quad (1)$$

Le système composé des deux gaz et du piston est isolé. En effet, le récipient est rigide, donc le travail des forces de pression est nul et les parois sont imperméables aux échanges thermiques. On peut donc écrire $\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = 0$, car la variation d'énergie interne du piston est négligeable. Puisque ce système est isolé, l'entropie d'échange est nulle et la variation d'entropie est égale à l'entropie créée.

• État final. Le piston est diathermane, donc les températures finales seront identiques dans les deux compartiments. Grâce à la conservation de l'énergie interne :

$$\Delta U = 0 \iff \frac{n_1 R}{\gamma - 1} (T_f - T_0) + \frac{n_2 R}{\gamma - 1} (T_f - T_0) = 0 \quad \text{donc} \quad T_f = T_0. \quad (2)$$

La condition d'équilibre mécanique du piston impose que les pressions soient identiques dans les deux compartiments. En notant V_{1f} et V_{2f} les volumes de chaque compartiment à la fin, il vient

$$\begin{cases} P_f V_{1f} = P_1 V_0 \\ P_f V_{2f} = P_2 V_0 \end{cases} \implies P_f = \frac{P_1 + P_2}{2} = 2 \text{ bar.} \quad (3)$$

L'entropie étant une fonction d'état additive, on a :

$$S_c = \Delta S = -n_1 R \ln \frac{P_f}{P_1} - n_2 R \ln \frac{P_f}{P_2} = 4,4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}. \quad (4)$$

Elle est bien strictement positive comme il se doit pour l'évolution irréversible d'un système isolé.

Correction de l'exercice 2

Dans chaque cas, la variation d'entropie du gaz parfait se calcule grâce aux expressions vues en cours, en choisissant ici les paramètres (P, T) : $\Delta S = nR \left(\frac{\gamma}{\gamma - 1} \ln \frac{T_f}{T_i} - \ln \frac{P_f}{P_i} \right)$. Comme le transfert thermique reçu par le gaz est nul, on aura à chaque fois $\Delta S = S_c$.

infiniment lente La transformation est ici adiabatique et réversible donc isentropique : $\Delta S = 0$ puisque $Q = 0$ et $S_c = 0$. On peut retrouver ce résultat à l'aide de l'expression de T_f en fonction de P_f .

brutale La température finale T_f est maintenant donnée par : $T_f = \frac{T_i}{\gamma} \left(1 + (\gamma - 1) \frac{P_f}{P_i} \right)$. On en déduit la variation d'entropie, égale à l'entropie créée :

$$\Delta S = S_c = nR \left(\frac{\gamma}{\gamma - 1} \ln \frac{1 + (\gamma - 1) \frac{P_f}{P_i}}{\gamma} - \ln \frac{P_f}{P_i} \right) = nR \left(\frac{\gamma}{\gamma - 1} \ln \frac{1 + (\gamma - 1)x}{\gamma} - \ln x \right) = nR \frac{\gamma}{\gamma - 1} \ln \left(\frac{1 + (\gamma - 1)x}{\gamma x^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}}} \right)$$

L'entropie créée S_c sera donc positive si $1 + (\gamma - 1)x > \gamma x^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}}$. On vérifie cette inégalité en étudiant les fonctions $f(x) = \gamma x^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}}$ et $f_t(x) = 1 + (\gamma - 1)x$. On constate que f_t est la tangente à $f(x)$ en $x = 1$ (quel que soit γ). Or $f(x)$ est concave puisque sa dérivée seconde $f''(x) = -\frac{\gamma - 1}{\gamma^2 x^{\frac{\gamma + 1}{\gamma}}}$ est négative pour tout x comme $\gamma > 1$. Par conséquent : $f_t(x) > f(x) \forall x$.

Correction de l'exercice 3

1. L'énergie interne et l'entropie du résistor ne varient pas puisqu'il est dans un état stationnaire : $\Delta S = 0$ et $\Delta U = 0$. L'entropie d'échange S_e et l'entropie créée S_c seront opposées. Comme $S_e = Q/T_{th}$ et $Q = -W = -RI^2 \Delta t$, on détermine $S_c = \frac{RI^2}{T_{th}} \Delta t$ dont on vérifie qu'elle est bien positive. Pour $\Delta t = 1 \text{ s}$ et $T = 293,15 \text{ K}$, on obtient $S_c = 6,82 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$.

2. La variation d'entropie, égale à l'entropie créée pour une transformation adiabatique est donnée par $dS = C \frac{dT}{T} = \delta S_c$ pour une phase condensée, d'où l'on sort $\Delta S = S_c = C \ln \frac{T(t_0 + \Delta t)}{T(t_0)}$. Les variations de température sont données par le premier principe : $dU = \delta W = RI^2 dt = CdT$, soit $T(t_0 + \Delta t) = T(t_0) + \frac{RI^2 \Delta t}{C}$ et donc $\Delta S = S_c = C \ln \left(1 + \frac{RI^2 \Delta t}{CT(t_0)} \right)$. Pour les mêmes paramètres, on obtient $\Delta S = 4,93 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$.

Correction de l'exercice 4

1. On détermine la variation totale d'entropie ΔS en utilisant l'identité thermodynamique $dS = dU/T$ pour une phase condensée. On a alors $dS = mc dT/T$ et donc $\Delta S = mc \ln T_r/T_a$. L'entropie échangée avec un thermostat à $T = T_r$ vaut, quant à elle, Q/T_r . Le transfert thermique Q est déterminé par le premier principe $Q = \Delta U = mc(T_r - T_a)$ puisque la transformation est monobare. L'entropie créée sera alors $S_c = \Delta S - S_r = mc \left(\ln \frac{T_r}{T_a} - \left(1 - \frac{T_a}{T_r} \right) \right) = 3,26 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$.

2. Les rôles de la température initiale et de celle du thermostat sont maintenant inversés $S_c = \Delta S - S_r = mc \left(\ln \frac{T_a}{T_r} - \left(1 - \frac{T_r}{T_a} \right) \right) = 3,07 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$. Ici, la création d'entropie est plus importante lors du refroidissement.

Correction de l'exercice 5

• Analyse

L'entropie étant une fonction d'état, on peut déterminer sa variation sur le chemin que l'on souhaite. On décrit la transformation comme les trois étapes suivantes :

1. refroidissement isobare des aliments jusqu'à la température de fusion.
2. solidification isobare.
3. refroidissement isobare des aliments congelés.

Pour chaque étape, on utilisera le modèle le plus simple pour la phase (ou le système diphasé) considérée.

- **Étape 1.** On utilise l'entropie massique d'une phase condensée idéale, en supposant que sa capacité thermique est indépendante de la température :

$$s(T) = s(T_0) + c \ln \frac{T}{T_0} \quad \text{soit : } \Delta S_1 = mc_d \ln \frac{T_{\text{fus}}}{T_i} = -0,25 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}. \quad (5)$$

- **Étape 2.** On utilise l'entropie de fusion : $\Delta S_2 = -m \frac{\ell_{\text{fus}}}{T_{\text{fus}}} = -0,92 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$.
- **Étape 3.** Comme pour l'étape 1 : $\Delta S(\text{étape 3}) = mc_c \ln \frac{T_f}{T_{\text{fus}}} = -0,10 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$.
- **Variation globale.** La variation d'entropie globale vaut : $\Delta S = -1,27 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$. Il n'est pas surprenant qu'elle soit négative puisque le système s'est refroidi et ordonné.
- **Entropie créée.** L'entropie créée est $S_c = \Delta S - S_e$, avec $S_e = Q/T_f$ l'entropie d'échange. La grandeur Q est le transfert thermique reçu par les aliments du congélateur et T_f la température du fluide réfrigérant du congélateur considéré comme un thermostat. Les transformations étant monobares, on a $\Delta H = Q$. En utilisant les mêmes étapes que précédemment, on calcule :

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = m (c_d(0 - \theta_i) - \ell + c_c(\theta_f - 0)) = -1,01 \cdot 10^2 \text{ kJ},$$

soit $S_e = \Delta H/T_f = -1,37 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$. L'entropie créée est donc : $S_c = \Delta S - S_e = 1 \cdot 10^2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$. On vérifie qu'elle est bien positive.

Remarque : On pourrait aussi considérer l'entropie créée au sein du congélateur par le fonctionnement de la machine frigorifique (cf. le chapitre suivant). Ce n'est que s'il fonctionne de manière réversible que la variation d'entropie de l'univers sera égale à ce qu'on vient de calculer.

Correction de l'exercice 6

- (a) L'eau étant à ébullition, sa pression et sa température sont celles de l'équilibre liquide vapeur, on a $\theta = 100 \text{ }^\circ\text{C}$ et $P = 1 \text{ bar}$.
- (b) Si l'eau occupe la moitié du volume, en négligeant la masse volumique de la vapeur devant celle du liquide, la masse volumique de l'ensemble est la moitié de celle de l'eau liquide soit $\rho = 0,5 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$, soit $v = 1/\rho = 2 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$. Le théorème des moments donne alors la fraction massique en vapeur : $x_{\text{vap}} = \frac{v - v_{\text{liq}}}{v_{\text{vap}} - v_{\text{liq}}} = \frac{2 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-3}}{1,67 - 1 \cdot 10^{-3}} = 6,0 \cdot 10^{-4}$.
- (c) On en déduit l'enthalpie et l'entropie massiques :

$$h = h_{\text{liq}} + x (h_{\text{vap}} - h_{\text{liq}}) = 420 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}, \quad \text{et : } s = s_{\text{liq}} + x (s_{\text{vap}} - s_{\text{liq}}) = 1,31 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}. \quad (6)$$
 Elles sont bien évidemment proches de celles du liquide pur puisque $x \ll 1$.
- (a) La température finale est celle de l'atmosphère. Le refroidissement isochore d'un système isochore conduit toujours à un système diphasé (il suffit d'observer les isothermes d'Andrews en coordonnées de Clapeyron). La pression sera donc celle d'équilibre à la température de l'atmosphère, soit $P = 2,34 \cdot 10^2 \text{ Pa}$.

- (b) **Composition** La masse et le volume totaux du corps pur n'ayant pas changé, le volume massique est toujours le même. Le théorème des moments donne donc :

$$x_{\text{vap}} = \frac{v - v_{\text{liq}}}{v_{\text{vap}} - v_{\text{liq}}} = \frac{2 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-3}}{57,8 - 1 \cdot 10^{-3}} = 1,7 \cdot 10^{-5}. \text{ Le mélange est encore plus pauvre en va-}$$

peur.

Variations des fonctions d'état On en déduit $h \simeq h_{\text{liq}} = 84,0 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ et $s \simeq s_{\text{liq}} = 2,97 \cdot 10^2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$.

La variation d'enthalpie massique est donc $\Delta h = -336 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ et celle d'entropie massique $\Delta s = -1,00 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$. On obtient les variations en multipliant par la masse totale, égale à $0,5 \text{ kg}$ pour un ballon de volume $1,0 \text{ L}$ rempli à moitié d'eau liquide.

Entropies d'échange et créée En considérant l'atmosphère comme un thermostat de température $T_{th} = 293 \text{ K}$, l'entropie massique d'échange est $s_e = q/T_{th}$, avec q le transfert thermique massique, égal à la variation d'énergie interne massique Δu du corps pur puisque la transformation est isochore. On calcule donc :

$$q = \Delta u = \Delta h - \Delta(Pv) = \Delta h - v\Delta p,$$

puisque le volume massique ne change pas. On obtient finalement :

$$q = -336 \cdot 10^3 - 2 \cdot 10^{-3} \times (2,3 \cdot 10^3 - 1,0 \cdot 10^5) = -336 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}.$$

Les variations d'enthalpie et d'énergie interne sont évidemment quasiment égales puisque le système est pratiquement entièrement formé d'une phase condensée. Finalement $s_e = q/T_{th} = -1,15 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ et l'entropie massique créée $s_c = \Delta s - s_e = 1,5 \cdot 10^2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$, positive comme il se doit.

- L'étude précédente montre que le système s'enrichit en vapeur lors de son refroidissement lent par l'atmosphère. Néanmoins, si on refroidit brutalement (en faisant couler de l'eau froide) une partie du ballon en contact avec la vapeur, on provoque instantanément une liquéfaction partielle locale qui diminue brutalement la pression de vapeur, ce qui conduit à une ébullition pour rétablir l'équilibre liquide vapeur.

Correction de l'exercice 7

- La transformation au cours de laquelle une partie du phosphore se solidifie est adiabatique et monobare. On a donc $\Delta H = Q_p = 0$. Supposons tout d'abord qu'il reste du phosphore liquide à l'équilibre (la température est proche de la température de fusion). On aura alors $\theta = \theta_f$. On imagine une transformation amenant le phosphore liquide jusqu'à θ_f puis réalisant la solidification d'une fraction α du liquide. La variation d'enthalpie correspondante s'écrit :

$$\Delta H = mc_l(T_f - T) - \alpha ml_f = 0 \rightarrow \text{soit } \alpha = \frac{c_l(T_f - T)}{l_f} = 8,01 \cdot 10^{-2},$$

soit une masse $\alpha m = 2,40 \text{ g}$ de solide et $(1 - \alpha)m = 27,6 \text{ g}$ de liquide à T_f . On vérifie qu'on a bien $\alpha \leq 1$.

2. Sur le même chemin imaginaire, la variation d'entropie s'exprime selon : $\Delta S = mc_l \ln \frac{T_f}{T} - \alpha m \frac{l_f}{T_f} = 5,02 \cdot 10^{-4} \text{J.K}^{-1}$, bien positive pour l'évolution d'un système isolé.

3. Pour $\theta = 12,5^\circ\text{C}$, les calculs précédents donneraient $\alpha = 37,8 > 1$, l'hypothèse d'un équilibre liquide-solide n'est donc pas valide. Le système est maintenant entièrement solide, à la température T' définie par :

$$\Delta H = mc_l(T_f - T) - ml_f + mc_s(T' - T_f) = 0 \quad \text{soit } T' = T_f + \frac{l_f}{c_s} - \frac{c_l}{c_s}(T_f - T) = 37,1^\circ\text{C}.$$

La variation d'entropie vaut maintenant $\Delta S = m \left[c_l \ln \frac{T_f}{T} - \frac{l_f}{T_f} + c_s \ln \frac{T'}{T_f} \right] = 0,12 \text{J.K}^{-1}$.

Correction de l'exercice 8

1. (a) **Adiabatique monobare puis monobare monotherme** Puisque la pression extérieure est constante, on a sur chaque étape $W = -P_{ext}\Delta V$. On aura donc globalement $W = P_1(V_0 - V_1) \geq 0$ pour une compression.

- le transfert thermique est nul sur la première partie, on y a donc $\Delta U_1 = W_1$. On ne peut rien dire de plus sans des hypothèses supplémentaires sur le gaz.
- sur la deuxième partie, on ne peut a priori rien dire sur les signes de ΔU , Q et W .

Isotherme quasistatique On a équilibre mécanique à chaque instant $W' = \int_{V_0}^{V_1} -P dV \geq 0$, on ne peut rien dire de plus sur les signes de ΔU et Q .

(b) Quel que soit le chemin suivi, on aura la même variation des fonctions d'état énergie interne U et entropie S puisqu'on part du même état initial pour arriver au même état final. En revanche on ne peut rien dire sur leurs signes puisqu'on ignore la fonction d'état et donc les variations de U et S avec les paramètres d'état. On peut cependant comparer les travaux :

$$\text{Monobare } W_{\text{monoP}} = P_1(V_0 - V_1) = - \int_{V_0}^{V_1} P_1 dV;$$

$$\text{Quasistatique } W_{\text{quasiS}} = - \int_{V_0}^{V_1} P dV.$$

Comme la pression du système est croissante de P_0 à P_1 dans chacune des transformations, on a $P \leq P_1$ à chaque instant et donc $W_{\text{monoP}} \geq W_{\text{quasiS}}$. Pour avoir la même variation d'énergie interne dans les deux cas, on doit donc avoir $Q_{\text{monoP}} \leq Q_{\text{quasiS}}$. Puisque on aura très certainement $Q \leq 0$ (en particulier pour un gaz parfait), on aura $|Q_{\text{monoP}}| \geq |Q_{\text{quasiS}}|$.

(c) On a $\Delta S_{\text{monoP}} = \Delta S_{\text{quasiS}}$ et dans tous les cas $\Delta S = Q/T_{\text{th}} + S_c$, soit :

$$S_{c,\text{monoP}} - S_{c,\text{quasiS}} = \frac{Q_{\text{quasiS}} - Q_{\text{monoP}}}{T_{\text{th}}} \geq 0.$$

2. (a) On a

$$\Delta S = \frac{Q}{T_{\text{th}}} + S_c = \frac{\Delta U - W}{T_{\text{th}}}. \quad (7)$$

(b) • Pour une transformation réceptrice, on s'intéresse à :

$$W = \Delta U + T_{\text{th}}(-\Delta S + S_c).$$

Sur différents chemins menant du même état initial au même état final, ΔU et ΔS demeurent et celui qui demandera le travail le plus faible sera le chemin réversible pour lequel $S_c = 0$ car S_c est toujours positif.

• Pour une transformation motrice, on s'intéresse au travail $-W$ fourni à l'extérieur. On a

$$-W = -\Delta U + T_{\text{th}}(\Delta S - S_c).$$

Il sera maximal quand S_c est nul.

Correction de l'exercice 9

Thermostat

1. Comme vu en cours, $S_c = C \left(\ln \frac{T_{\text{th}}}{T_i} + \frac{T_i}{T_{\text{th}}} - 1 \right)$.

2. À l'étape n , $S_{cn} = C \left(\frac{1}{N} \ln \frac{T_{\text{th}}}{T_i} + \left(\frac{T_i}{T_{\text{th}}} \right)^{1/N} - 1 \right)$, au bout des N étapes, on aura donc $S_c = C \left(\ln \frac{T_{\text{th}}}{T_i} + N \left(\frac{T_i}{T_{\text{th}}} \right)^{1/N} - N \right)$. On utilise le développement limité, pour $1/N \rightarrow 0$:

$$\left(\frac{T_i}{T_{\text{th}}} \right)^{1/N} = e^{\frac{1}{N} \ln \frac{T_i}{T_{\text{th}}}} \simeq 1 + \frac{1}{N} \ln \frac{T_i}{T_{\text{th}}} + \frac{1}{2N^2} \ln^2 \frac{T_i}{T_{\text{th}}} \quad \text{pour obtenir : } S_c \simeq \frac{C}{2N} \ln^2 \frac{T_i}{T_{\text{th}}},$$

qui tend vers 0 quand N tend vers l'infini. La transformation peut donc être rendue réversible en utilisant une infinité de thermostats.

Détente L'expression de l'entropie d'un gaz parfait, assure que pour une transformation au cours de laquelle la température ne varie $\Delta S = nR \ln \frac{2V}{V} = nR \ln 2 = S_c > 0$ pour un système isolé. Si on envisage une suite de détentes infinitésimales aux volumes $V, V_1, V_2 \dots 2V$, la variation d'entropie sera inchangée puisque $\ln \frac{V_1}{V} + \ln \frac{V_2}{V_1} + \dots = \ln \frac{2V}{V}$. Cette transformation ne peut pas être rendue réversible.

Correction de l'exercice 10

1. À l'équilibre final, la température T_f est la même pour les deux gaz. La variation totale d'énergie interne $\Delta U_1 + \Delta U_2 = R(2T_f - 2T)$ est nulle, la température ne varie donc pas. Pour chacun des gaz, la variation d'entropie est alors donnée par $\Delta S_i = R \ln \frac{2V}{V} = R \ln 2$, comme pour une détente de Joule. Par extensivité de l'entropie, $\Delta S = 2R \ln 2 > 0$ car l'évolution est bien irréversible.

2. Dans l'état final, les molécules de N_2 par exemple occupent à la même température un volume deux fois plus grand, leur « désordre » est donc plus grand.

3. L'application immédiate de ce résultat au cas où les deux gaz sont identiques conduirait à une création d'entropie alors que l'état du système ne change pas quand on sépare la paroi : ceci constitue le *paradoxe de Gibbs*.

On se rend compte ici que le système des N particules, identiques, dans un volume $2V$ peut-être considéré comme la réunion de deux systèmes de $N/2$ particules, chacune dans un volume V pour utiliser l'extensivité de l'entropie mais pas comme la réunion de deux systèmes de $N/2$ dans le volume $2V$ total.

Le paradoxe est résolu en tenant compte de l'indiscernabilité des particules dans l'expression de l'entropie du gaz parfait.