

Autour du second principe

Exercice 1 CALCUL D'ENTROPIE

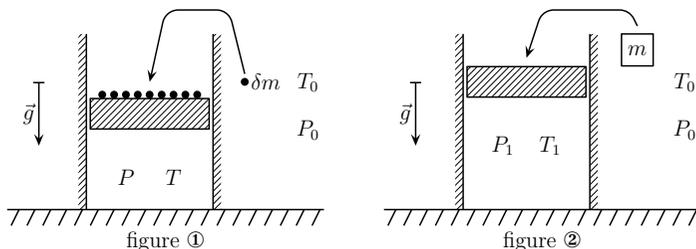
La capacité thermique molaire du brome sous la pression constante de 1 atm est donnée par la formule suivante : $C_m = \lambda_1 + \lambda_2 T + \frac{\lambda_3}{T^2}$ où :

$$\lambda_1 = 22,4 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}; \lambda_2 = 9,88.10^{-3} \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-2} \quad \text{et} \quad \lambda_3 = -1,84.10^5 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}$$

Sachant que l'entropie molaire pour 1 atm et 298 K est $23,8 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, calculer l'entropie du chrome sous 1 atm à 900 K.

Exercice 2 BILANS ENTROPIQUES

Un cylindre, de section $s = 10 \text{ cm}^2$, isolé thermiquement et fermé par un piston de masse négligeable, contient n moles d'air à la température $T_1 = 293 \text{ K}$. Initialement, son volume est $V_1 = 5,0 \text{ L}$ et la pression est $P_1 = 1,0 \text{ bar}$. L'air est assimilé à un gaz diatomique de masse molaire $M = 29 \text{ g.mol}^{-1}$.



- Calculer n , la capacité thermique molaire à volume constant de l'air supposé parfait ainsi que sa capacité thermique massique.
- On procède, de façon infiniment lente, en déposant progressivement des masses δm très faibles de telle sorte que l'on atteigne une valeur totale des masses déposées égale à $m = 10 \text{ kg}$, en passant par une suite d'états d'équilibre thermodynamique (cf. figure ①).
 - Déterminer les valeurs de P_2/P_1 et de T_2/T_1 où P_2 et T_2 sont respectivement la pression et la température de l'air une fois la totalité des masses déposées.
 - Effectuer le bilan entropique et calculer les différents termes de ce bilan.
- À partir du même état d'équilibre initial que précédemment, on dépose brusquement sur le piston une masse $m = 10 \text{ kg}$. L'air est comprimé sous l'action du piston. Comme le gaz est en fait réel, le piston se stabilise finalement à une certaine hauteur, lorsque sa pression atteint une valeur P_3 et sa température une valeur T_3 (cf. figure ②).
 - Écrire le bilan énergétique et en déduire les valeurs de P_3/P_1 et de T_3/T_1 en admettant que son équation d'état soit celle d'un gaz parfait.
 - Établir le bilan entropique et calculer les différents termes de ce bilan.

Exercice 3 SENS DE PARCOURS D'UN CYCLE

On considère un gaz parfait de coefficient $\gamma = 1,40$ constant décrivant le cycle $ABCA$ suivant : l'évolution AB est adiabatique et réversible; l'évolution BC est isotherme et réversible; l'évolution CA est isochore. Les évolutions BC et CA ont lieu au contact d'une source dont la température est T_B . On donne $P_A = 1,0 \text{ bar}$; $V_A = 2,0 \text{ L}$; $T_A = 290 \text{ K}$; $V_B = 1,0 \text{ L}$; $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

- Tracer le cycle dans un diagramme (P,V) .
- Calculer T_B .
- Calculer l'entropie créée pour un cycle $ABCA$.
- Quel est alors le signe du travail reçu sur un cycle ?

Exercice 4 MACHINE À VAPEUR

Dans une machine à vapeur, au cours de la phase motrice, une mole de vapeur d'eau se détend dans un cylindre calorifugé et fermé de l'état A ($P_A = 40 \text{ bar}$, $T_A = 773 \text{ K}$) jusqu'à l'état B ($P_B = 1,0 \text{ bar}$, $T_B = 373 \text{ K}$).

On extrait des tables thermodynamiques les valeurs ci-dessous pour le volume molaire V_m , l'énergie interne molaire U_m et l'entropie molaire S_m .

	V_m ($\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$)	U_m (kJ.mol^{-1})	S_m (en $\text{kJ.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)
A	$1,556.10^{-3}$	55,77	0,1275
B	$3,060.10^{-2}$	45,08	0,1325

- Calculer le travail W reçu par la vapeur d'eau au cours de l'évolution AB . L'évolution est-elle réversible ?
 - On suppose que seule la première colonne du tableau précédente est connue. On modélise alors l'évolution AB par une évolution polytropique d'indice k . Déterminer k et en déduire une estimation W' du travail W ; commenter.
- On réalise une détente réversible entre les mêmes états A et B , représentée par une évolution rectiligne dans un diagramme (T,S) .
 - Représenter la transformation dans le diagramme (T,S) et montrer que l'aire entre la courbe et l'axe des abscisses vaut Q^* , transfert thermique reçu sur cette transformation. Dans ce diagramme, T est en ordonnée et S en abscisse.
 - Déterminer le transfert thermique Q^* et le travail W^* au cours de cette détente. Comparer W^* avec l'estimation W' obtenue à la question précédente et commenter.

Exercice 5 FONCTION CARACTÉRISTIQUE

Soit un système constitué de dioxyde de carbone. Ce gaz est caractérisé par la fonction $S(U,V)$ suivante :

$$S(U,V) = S_0 + n C_{V,m} \ln \left(\frac{U + n^2 a/V}{U_0 + n^2 a/V_0} \right) + n R \ln \left(\frac{V - nb}{V_0 - nb} \right)$$

où S_0 , U_0 et V_0 sont les valeurs respectives de l'entropie, de l'énergie et du volume dans un état de référence arbitraire donné.

Données :

$$\rightarrow C_{V,m} \text{ est la capacité calorifique molaire à volume constant du dioxyde de carbone : } C_{V,m} = 28,50 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

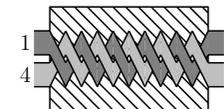
→ a et b sont des constantes propres au dioxyde de carbone : $a = 0,37 \text{ J.m}^3.\text{mol}^{-2}$ et $b = 4,30.10^{-5} \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$

→ R est la constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

- On rappelle que la définition de la température thermodynamique est $\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T}$.
Montrer que cette définition permet de déterminer l'expression de l'énergie interne du gaz.
 - On rappelle que la définition de la pression thermodynamique est $\frac{\partial S}{\partial V} = \frac{P}{T}$.
Montrer que cette définition permet de déterminer l'équation d'état du gaz.
- Deux moles de ce gaz subissent une détente de Joule - Gay-Lussac d'un volume initial $V_A = 5,00 \text{ dm}^3$ et d'une température initiale $T_A = 293,00 \text{ K}$ à un volume final $V_B = 2 V_A$.
 - Calculer les variations de température et d'entropie correspondantes.
 - Comparer les résultats obtenus à ceux de la détente de deux moles de gaz parfait de même capacité calorifique molaire à volume constant dans les mêmes conditions initiales.

Exercice 6 ÉCHANGEUR THERMIQUE

On considère l'échangeur thermique (ET) représenté ci-dessous. 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, l'air évolue de l'état E_3 à l'état E_4 . Ces états sont caractérisés par la même pression $P = 1,0 \text{ bar}$ 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 $M = 29 \text{ g.mol}^{-1}$ et de coefficient $\gamma = 1,40$. On donne $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

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^*) le système fermé (Σ) tel que : à l'instant t , (Σ) est constitué de (Σ^*) et des masses dm_1 et dm_3 qui vont entrer 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 .

- 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 .
- En supposant les températures T_1 et T_3 connues, déterminer les températures T_2 et T_4 et commenter.
- Dans un échangeur thermique réel, on a $T_1 = 350 \text{ K}$, $T_2 = 290 \text{ K}$, $T_3 = 280 \text{ K}$ et $T_4 = 340 \text{ K}$. Calculer l'entropie créée lors du transfert d'une masse $m = 1,0 \text{ kg}$ et commenter.
- En réalité l'échangeur thermique n'est pas parfaitement calorifugé, de telle sorte qu'il cède de l'énergie par transfert thermique à l'atmosphère, considérée comme un thermostat dont la température est $T_0 = 293 \text{ K}$. On a alors $T_1 = 350 \text{ K}$, $T_2 = 290 \text{ K}$, $T_3 = 280 \text{ K}$ et $T_4 = 330 \text{ K}$. Calculer le transfert thermique Q algébriquement reçu par l'échangeur thermique et commenter. Calculer l'entropie créée et commenter.