Second principe de la thermodynamique : bilans d'entropie

FORMULAIRE

Phase condensée incompressible indilatable :
$$S(T) = n C_{P,m} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + S(T_0)$$

Gaz parfait en coordonnée (T, P) :
$$S(T, P) = n C_{P,m} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - nR \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) + S(T_0, P_0)$$

Gaz parfait en coordonnée (T, V) :
$$S(T, V) = n C_{V,m} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + nR \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) + S(T_0, V_0)$$

NB : Ces expressions ne sont bien sûr valables que si $C_{P,m}$ et $C_{V,m}$ sont indépendants de la température.

1. Entropie en calorimétrie Dans un calorimètre dont la capacité thermique est négligeable, on mélange une masse m_1 d'eau à une température θ_1 , avec une masse m_2 d'eau à une température θ_2 . Données : $m_1 = 300$ g, $m_2 = 200$ g, $\theta_1 = 20^\circ\text{C}$, $\theta_2 = 80^\circ\text{C}$ et $c_{\text{eau}} = 4,18 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

- Déterminer la température à l'équilibre.
- Déterminer la variation d'entropie de chacune des masses d'eau. Quelle est l'entropie totale créée S_c ? Conclusion ?

2. Entropie en calorimétrie (bis) Un calorimètre de capacité thermique C contient initialement une masse m_1 d'eau (capacité thermique massique c_e) à la température T_1 . L'ensemble est en équilibre thermodynamique. On plonge dans l'eau un bloc de fer de masse m_2 (capacité thermique massique c_f) initialement à la température T_2 ($T_2 > T_1$). Calculer la température finale T_F , la variation d'entropie et, le cas échéant, l'entropie créée.

Données : $C = 150 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$; $c_e = 4,18 \text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$; $c_f = 452 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$; $T_1 = 20,0^\circ\text{C}$; $T_2 = 80,0^\circ\text{C}$; $m_1 = 200$ g et $m_2 = 100$ g.

3. Air dans une turbine adiabatique L'air (gaz supposé parfait) dans une turbine adiabatique est détendu depuis 6,8 bar et 430°C jusqu'à 1 bar. À la sortie, la température est mesurée à 150°C . Montrez que l'évolution est irréversible, tracez l'évolution sur un diagramme température-entropie et calculez la variation d'entropie massique.

4. Richtig oder Falsch?*

- L'entropie est une forme d'énergie stockée dans le système.
- Un système en équilibre possède nécessairement une entropie minimale.
- L'entropie d'un système ne peut qu'augmenter.
- La variation d'entropie d'un système entre deux états d'équilibre est identique que la transformation soit réversible ou irréversible.
- L'entropie d'échange d'un système isolé est toujours nulle.
- Une transformation caractérisée par une entropie produite négative est : irréversible/impossible/spontanément réversible/adiabatique

5. Condensation de vapeur d'eau* Un récipient fermé et indéformable, de volume $V = 1,00$ L, contient de la vapeur d'eau saturante dans l'état initial I ($P_I = P_s(T_I) = 20$ bar, $x_{v,I} = 1$). On le met en contact avec un thermostat à la température $T_0 = 373$ K. Déterminer, à l'aide des tables thermodynamiques fournies en cours, la température initiale T_I , l'état d'équilibre final F, le transfert thermique Q algébriquement reçu par l'eau, la variation d'entropie de l'eau, l'entropie échangée par l'eau et l'entropie créée au cours de l'évolution IF. Commenter.

6. Équilibre liquide-vapeur du propane* On considère une masse $m = 2$ kg de propane.

1. La fraction massique en liquide et de $x_{\text{liq}} = 0,4$. Déterminez l'énergie interne, l'enthalpie et l'entropie du mélange liquide/gaz. On donnera les expressions littérales dans un premier temps ainsi que les unités.
2. La même masse de gaz présente maintenant une entropie massique de $s = 5 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Quelle est la fraction massique de ce mélange liquide/vapeur.

Spec. Volume m^3/kg		Internal Energy kJ/kg		Enthalpy kJ/kg		Entropy $\text{kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$	
Sat. liquid v_f	Sat. vapor v_g	Sat. liquid u_f	Sat. vapor u_g	Sat. liquid h_f	Sat. vapor h_g	Sat. liquid s_f	Sat. vapor s_g
0,002043	0,04618	-30,84	257,10	-28,81	303,16	4,5176	5,6242

7. Refroidissement d'une météorite* Une météorite solide, incompressible, de masse m , de capacité thermique massique c supposée indépendante de la température se trouve à la température T_1 lorsqu'elle atteint l'eau d'un très grand lac, que nous pourrions considérer comme un thermostat à la température T_2 .

1. Quelle sera la température finale de la météorite?
2. Calculer $\Delta S_{\text{météorite}}$, ΔS_{lac} et $\Delta S_{\text{univers}}$ au cours de la transformation.
3. On étudie de plus près $\Delta S_{\text{univers}}$ lorsque T_1 est voisin de T_2 : $T_1 = T_2(1+x)$. Tracer $\Delta S_{\text{univers}}(x)$ pour x voisin de 0. Commentaire.

8. Fabrication de glace* Un cylindre aux parois diathermanes enferme une mole d'air considéré comme un gaz parfait à la température $T_0 = 273$ K que l'on détend de manière réversible de la pression $P_1 = 7$ bar à la pression $P_2 = 3$ bar en soulevant le piston. Le corps du cylindre est en contact thermique avec de l'eau liquide en équilibre avec de la glace également à la température initiale de 273 K sous la pression atmosphérique normale. On donne la chaleur latente de fusion de la glace : $\ell_f = 334 \text{ kJ.kg}^{-1}$ à 273 K.

1. Quelle masse de glace est obtenue lors de cette opération?
2. Quelle est la variation d'entropie du système {gaz – système diphasé}?

9. Entropie d'une phase condensée* La table thermodynamique ci-dessous donne les valeurs de l'entropie massique de l'eau liquide à différentes températures sous la pression atmosphérique fixée. Vérifier l'accord entre la table et le modèle de phase condensée incompressible et indilatable donné dans le formulaire en calculant en $\text{J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ la variation d'entropie massique lorsque l'eau à 300 K atteint successivement les températures 320 K, 340 K et 350 K.

T (K)	300	320	340	350
s ($\text{kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$)	0,395	0,664	0,918	1,039

On présentera les résultats dans un tableau avec 3 chiffres significatifs. Conclure.

10. Entropie de l'hélium* Une mole d'hélium est enfermée dans un cylindre dont les parois sont perméables à la chaleur, lui-même plongé dans un thermostat à 273 K. Initialement le gaz est à la température de 300 K. On le laisse refroidir à volume constant.

1. Quel est l'état d'équilibre? Calculer la variation d'entropie du gaz, du thermostat, de l'univers.
2. Partant de l'équilibre précédent, on réduit de moitié le volume du gaz de manière isotherme et réversible. Calculer la variation d'entropie du gaz, du thermostat et de l'univers.

11. Entropie d'un gaz réel* La table thermodynamique ci-contre donne l'entropie massique s en $\text{J.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$ du dihydrogène dans un certain domaine de pression et de température. On mènera les calculs avec 3 chiffres significatifs. On donne $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

T (K) \ P (bar)	10	5	3	1
150	51,2	54,3	58,1	60,6
130	49,9	53,0	56,8	59,3
110	47,9	51,8	54,8	57,3
90	45,8	48,9	52,7	55,2

- Évolution à température constante.** Considérons une mole de dihydrogène passant à température constante de la pression $P_1 = 10$ bar à la pression $P_2 = 1$ bar. On se propose d'évaluer la variation d'entropie correspondante de deux façons différentes.
 - Calculer ΔS à l'aide de la table ci-contre, aux différentes températures envisagées.
 - Calculer ΔS en adoptant pour le dihydrogène le modèle du gaz parfait.
- Évolution à pression constante.** Considérons cette fois une mole de dihydrogène passant à pression constante de la température $T_1 = 90$ K à la température $T_2 = 150$ K.
 - Calculer ΔS à l'aide de la table ci-contre, aux différentes pressions envisagées.
 - Calculer ΔS en adoptant pour le dihydrogène le modèle du gaz parfait monoatomique pour lequel la capacité thermique molaire à pression constante est $C_{p,m} = 5R/2$.
- Dans le domaine de pression et température envisagé, le dihydrogène se comporte-t-il comme un gaz parfait monoatomique?

12. Énoncé de Clausius du second principe**

- On considère deux systèmes condensés (Σ_1) et (Σ_2) incompressibles et indilatables de température $T_1(t)$ et $T_2(t)$ à la date t contenus dans une enceinte calorifugée et séparés par une paroi diathermane. Soit δQ le transfert thermique reçu par (Σ_1) entre les dates t et $t + dt$. Montrer que

$$\delta Q \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \geq 0$$

- En déduire l'énoncé de Clausius du second principe : «l'énergie n'est pas spontanément transférée par chaleur d'un corps froid vers un corps chaud».

13. Bilans d'énergie et d'entropie** Un cylindre horizontal est divisé en deux compartiments A et B de même volume V_0 par un piston coulissant sans frottement. Ils contiennent chacun une mole de gaz parfait de coefficient γ constant à la température T_0 et à la pression P_0 . Le piston et les parois du compartiment A sont parfaitement calorifugés. Celles de B autorisent les transferts thermiques avec un thermostat de température T_0 . Le compartiment A est porté à la température T_1 grâce à une résistance chauffante.

- Exprimer les volumes V_A , V_B et la pression dans chaque compartiment à l'équilibre en fonction de T_0 , T_1 et V_0 .
- Quelle est la variation d'énergie interne du système $\Sigma = \{A + B\}$?
- Exprimer le travail W_B reçu par le gaz contenu dans le compartiment B (la transformation est supposée quasi-statique) en fonction de T_0 et T_1 . En déduire le transfert thermique Q_B reçu par ce même gaz.
- Exprimer le transfert thermique Q_A reçu par le gaz contenu dans le compartiment A en fonction de T_0 et T_1 .
- Faire un bilan d'entropie pour le gaz situé dans le compartiment B. Commentaire.
- Calculer la variation d'entropie du gaz situé dans le compartiment A. Est-il possible de faire un bilan d'entropie?

14. Entropie d'un gaz de Van der Waals** n moles d'un gaz suivent le modèle de Van der Waals dont l'équation d'état est $(P + n^2 a/V^2)(V - nb) = nRT$. L'entropie d'**une** mole de ce gaz peut s'exprimer par

$$S(T, V, n = 1) = C_{V,m} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + R \ln\left(\frac{V-b}{V_0-b}\right) + S(T_0, V_0, n = 1)$$

Dans le domaine des températures considérées, on admettra que $C_{V,m}$ est une constante avec, comme dans le cas du gaz parfait, $C_{V,m} = R/(\gamma - 1)$. Données : $\gamma = 1,35$, $a = 0,170 \text{ Pa}\cdot\text{m}^6\cdot\text{mol}^{-2}$, $b = 5,10\cdot 10^{-5} \text{ m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ et $n = 1,5$ mole.

1. En utilisant le caractère intensif et extensif des variables, déterminer l'expression de l'énergie interne de n moles de ce gaz. En déduire $S(T, V, n)$ l'entropie de ces n moles de gaz.
2. Lors d'une transformation adiabatique réversible, le gaz passe de l'état $(T_1 = 280 \text{ K}, V_1 = 40 \text{ L})$ à l'état $(T_2, V_2 = 100 \text{ L})$. En déduire la variation de température correspondante.

15. Évolution isentropique d'un mélange de gaz parfaits** On considère un mélange de dioxyde de carbone ($n_2 = 2 \text{ mol}$) et de dioxygène ($n_1 = 3 \text{ mol}$) occupant un volume de $V = 10 \text{ L}$. Les deux gaz peuvent être considérés comme parfaits, mais le rapport γ vaut $\gamma_1 = 1,40$ pour O_2 et $\gamma_2 = 1,29$ pour CO_2 .

1. La température du mélange vaut $T = 298 \text{ K}$. Calculer la pression P du mélange.
2. Soient C_{V1} et C_{V2} les capacités thermiques molaires des deux gaz, que l'on supposera indépendantes de la température. Le mélange subit une transformation adiabatique et réversible qui l'amène de l'état (P_1, T_1, V_1) à l'état (P_2, T_2, V_2) . Montrer que la relation $PV^x = C^{\text{te}}$ est vérifiée et donner l'expression de x en fonction des quantités de matière, des capacités thermiques molaires et des rapports γ_1 et γ_2 .

16. Chauffage par contact avec n sources** Soit un corps de volume invariable, de capacité thermique à pression constante C et de température initiale T_0 . Il est mis en contact avec n sources à des températures $T_k = T_0 + k \frac{T_F - T_0}{n}$ où $k \in \llbracket 1; n \rrbracket$.

1. Calculer la variation d'entropie ΔS_n du corps.
2. Déterminer la création totale d'entropie. Préciser le signe de cette grandeur.
3. Étudier le cas où $n \rightarrow \infty$ à T_0 et T_F fixées.

17. Mélange d'eau liquide et de vapeur dans un calorimètre** Un récipient fermé par un piston maintenant une pression constante égale à la pression atmosphérique normale $P_0 = 1,00\cdot 10^5 \text{ Pa}$, parfaitement calorifugé contient $m_1 = 1000 \text{ g}$ d'eau à $T_1 = 150^\circ\text{C}$. On y introduit $m_2 = 1000 \text{ g}$ d'eau liquide à $T_2 = 10,0^\circ\text{C}$ pris sous la pression P_0 .

1. Calculer la température et la composition du système dans l'état final.
2. Calculer la variation totale d'entropie.

Données :

- Eau liquide. Capacité thermique massique $c = 4,18 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Le volume massique est négligeable devant celui de la vapeur.
- Eau vapeur. Assimilable à un gaz parfait avec pour capacité thermique massique à pression constante $c_p = 2,00 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.
- Enthalpie massique de vaporisation sous P_0 : $\ell_V = 2,26\cdot 10^3 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$.

18. Vaporisation dans le vide** Un réservoir initialement vide, de volume invariable $V_0 = 5,0 \text{ L}$, est constitué de deux sous parties séparées par une cloison, l'une est vide, l'autre contient $2,0 \text{ g}$ d'eau liquide à la pression atmosphérique $P_0 = 1,0 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ et à la température $T_0 = 290 \text{ K}$ (état initial).

1. Le réservoir est mis en contact avec un thermostat à la température $T_1 = 350 \text{ K}$. On retire alors la cloison. Lorsque le nouvel état d'équilibre est atteint, le système est-il diphasé ou monophasé?
2. Quel est le transfert thermique reçu par l'eau au cours de la transformation?
3. Faire un bilan d'entropie.

Données :

- Pression de vapeur saturante à la température T_1 , $P_s(T_1) = 4,6 \cdot 10^4 \text{ Pa}$.
- La vapeur d'eau est supposée se comporter comme un gaz parfait de masse molaire $M = 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- Capacité thermique massique de l'eau liquide : $c = 4,18 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$.
- Chaleur latente de vaporisation de l'eau $\ell_v(T_1) = 2,3 \cdot 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$.
- On pourra supposer que la capacité thermique des parois est nulle.

19. Détente de Joule-Kelvin d'un liquide saturant** Dans les réfrigérateurs se trouve généralement un détendeur de Joule-Kelvin pour abaisser la température du fluide circulant dans la machine. On considère $1,0 \text{ kg}$ d'un fluide à l'état de liquide saturant à la pression $P_1 = 9,60 \text{ bar}$. Il subit une détente de Joule-Kelvin jusqu'à la pression de $P_2 = 1,50 \text{ bar}$.

Pression	Température saturante	État	Enthalpie massique ($\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$)	Entropie massique ($\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
9,60 bar	40,0°C	Liquide saturant	74,5	0,272
		Vapeur saturante		0,682
1,50 bar	-20,0°C	Liquide saturant	17,8	0,073
		Vapeur saturante	178,6	0,708

1. Quelle est l'enthalpie massique du fluide à la sortie du détendeur. Quelle est alors la température du fluide?
2. Calculer le titre massique x de la vapeur à la sortie du détendeur.
3. Calculer l'entropie massique s_2 du fluide à la sortie du détendeur.
4. En déduire l'entropie créée dans le détendeur par kg de fluide.

20. Surfusion** Soit un récipient calorifugé contenant une masse $m = 10,0 \text{ g}$ de phosphore liquide surfondu à la température $T = 34,0^\circ\text{C}$ sous la pression atmosphérique.

1. On fait cesser la surfusion (en introduisant un germe de cristal ou en remuant un peu le récipient) et on observe un nouvel état d'équilibre diphasé du phosphore. Déterminer la quantité de masse respective de chacune des phases. On donne pour le phosphore : $T_f = 317 \text{ K}$, $\ell_f(T_f) = 20,9 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$ sous la pression atmosphérique et $c_{P(\ell)} = 0,795 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (valeur supposée indépendante de la température dans l'intervalle de considéré).
2. Calculer la variation d'entropie correspondante.
3. Quel serait l'état final si on faisait cesser la surfusion d'une même masse de phosphore initialement à la température $T' = 17,5^\circ\text{C}$? On donne $c_{P(s)} = 0,840 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

21. 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 293 K. Initialement, son volume est $V_1 = 5,0 \text{ L}$ et sa pression est $P_1 = 1,0 \text{ bar}$. L'air est assimilé à un gaz diatomique de masse molaire $M = 29 \text{ g.mol}^{-1}$.

1. Calculer n , la capacité thermique molaire à volume constant de l'air supposé parfait ainsi que sa capacité thermique massique.
2. On procède, de façon infiniment lente, en déposant progressivement sur le piston des masses 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.
 - (a) Écrire le bilan énergétique et en déduire 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.
 - (b) Effectuer le bilan entropique et calculer les différents termes de ce bilan.
3. On repart du même état initial que précédemment. On bloque le piston (dans sa position d'équilibre) avec des taquets; on y dépose une masse $m = 10 \text{ kg}$ puis on enlève les taquets. L'air est comprimé sous l'action du piston. Le piston se stabilise finalement à une certaine hauteur, lorsque sa pression atteint une valeur P_3 et sa température une valeur T_3 .
 - (a) 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.
 - (b) Établir le bilan entropique et calculer les différents termes de ce bilan.

22. Transformation d'un gaz parfait en contact avec un thermostat** Un cylindre vertical de section S est fermé par un piston horizontal de masse négligeable, mobile sans frottements. Une masse m d'air considérée comme un gaz parfait de coefficient γ constant est enfermée dans le cylindre avec les conditions initiales T_1 et P_1 . La pression du milieu extérieur, P_A , est constante et égale à $1,00 \cdot 10^5 \text{ Pa}$. On ne tiendra pas compte des variations d'énergie cinétique macroscopique et d'énergie potentielle extérieure. Les parois du cylindre et du piston sont diathermanes. L'ensemble du dispositif se trouve dans un milieu extérieur de température constante $T_A = 300 \text{ K}$. Données : $m = 7,25 \text{ g}$, $M = 29 \text{ g.mol}^{-1}$, $T_1 = 300 \text{ K}$, $P_1 = P_A$, $\gamma = 1,4$, $S = 100 \text{ cm}^2$ et $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

1. On applique brutalement une force $F = 1,00 \cdot 10^3 \text{ N}$ sur le piston. Soient P_2 et V_2 la pression et le volume du gaz lorsque l'équilibre thermique avec le milieu extérieur est atteint. Calculer numériquement P_2 , V_2 et h_2 (hauteur du gaz dans le piston).
2. Calculer numériquement le travail W_R reçu par l'air contenu dans le cylindre au cours de l'évolution.
3. Calculer la variation d'entropie de l'air contenu dans le cylindre. Le résultat est-il surprenant?
4. Calculer l'entropie d'échange $S_{\text{échangée}}$ et l'entropie créée $S_{\text{créée}}$.
5. On reprend l'expérience en appliquant maintenant, très lentement, l'effort F jusqu'à atteindre la pression P_2 .
 - (a) Calculer dans ces conditions le travail W_θ reçu par l'air.
 - (b) Calculer l'entropie créée $S'_{\text{créée}}$ au cours de cette transformation.
6. Montrer que $W_R = W_\theta + T_A S_{\text{créée}}$. Donner une interprétation physique du résultat.

23. Transformation adiabatique d'un gaz parfait** Un récipient contient initialement $n = 0,100$ mol de diazote (considéré comme un gaz parfait) à la pression $P_1 = 2,00$ bar et à la température $\theta_1 = 10^\circ\text{C}$. Il est relié par un tube à un cylindre horizontal fermé par un piston de masse négligeable. Le piston peut glisser sans frottement et la pression extérieure P_e est constante et égale à $1,00$ bar. Initialement, le cylindre est vide et le robinet du tube de liaison est fermé. Les parois et le piston sont des isolants thermiques parfaits. On ouvre le robinet. Le piston se déplace lentement jusqu'à ce que le diazote soit à l'équilibre. On donne $\gamma = 1,40$.

1. Exprimer et calculer la température finale T_2 du diazote.
2. Calculer la variation d'entropie du diazote, l'entropie échangée et l'entropie créée.

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

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

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 : C_{V_m} est la capacité calorifique molaire à volume constant du CO_2 , $C_{V_m} = 28,50 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; a et b sont des constantes propres au dioxyde de carbone : $a = 0,37 \text{ J}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-2}$ et $b = 4,30\cdot 10^{-5} \text{ m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$; R est la constante universelle des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

1. Montrer que cette fonction caractéristique permet de retrouver à la fois l'expression de l'énergie interne et l'équation d'état du dioxyde de carbone. Pour cela, on se servira des définitions de la température et de la pression thermodynamiques :

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V \quad \text{et} \quad \frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U$$

2. 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 $V_B = 2V_A$.
 - (a) Calculer les variations de température et d'entropie correspondantes.
 - (b) 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.

25. Chauffage par résistance*** On considère une boîte calorifugée partout sauf sur un côté dans laquelle peut se déplacer librement un piston lui aussi calorifugé. Initialement, le piston sépare un nombre égal n_0 de moles de gaz parfait de part et d'autre dont les températures, volumes et pressions valent respectivement $T_0 = 300 \text{ K}$, $V_0 = 10 \text{ L}$ et $P_0 = 1,0 \text{ bar}$. Le coefficient de Laplace du gaz vaut $\gamma = 1,67$ et sera considéré comme indépendant de la température. Dans un compartiment, on a installé une résistance chauffante qui va lentement permettre l'augmentation de température de ce compartiment. Le but de cet exercice est de déterminer l'évolution du système et le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre final où $V_1 = V_0/10$.

1. Calculer la quantité de matière n_0 de gaz dans chaque compartiment.
2. Rappeler l'expression de la loi de Laplace et ses hypothèses d'application.
3. La démontrer par la méthode de votre choix.
4. À quel type de gaz parfait est associé un coefficient $\gamma = 5/3$? Expliquez.
5. Que peut-on dire de la transformation subie par le gaz du compartiment 1?
6. Peut-on en dire autant pour celui du compartiment 2?
7. Tracer qualitativement le trajet suivi pour chaque compartiment dans le diagramme de Clapeyron.
8. Déterminer littéralement puis numériquement les valeurs finales P_1 et T_1 de la pression et de la température dans le compartiment 1.
9. En déduire (littéralement puis numériquement) les valeurs finales V_2 , P_2 et T_2 des volume, pression et température dans le compartiment 2.
10. Déterminer littéralement puis numériquement les variations d'entropie ΔS_1 et ΔS_2 pour chaque gaz dans les deux compartiments. Commenter leurs signes. Comment interpréter la quantité $T_0 \Delta S_1$?
11. Quelle énergie a dû fournir la résistance chauffante?
12. Sachant que celle-ci était branchée sous une tension $u = 20$ V, traversée par un courant $I = 1$ A, combien de temps a-t-il fallu la faire marcher pour arriver au résultat escompté?

26. Transformation irréversible d'un gaz parfait***

Un piston calorifugé peut coulisser sans frottement le long d'un cylindre calorifugé; leurs capacités thermiques sont supposées nulles. Le cylindre est séparé en deux compartiments (A) et (B) par une paroi fixe (F). Sur la face extérieure du piston s'exerce la pression atmosphérique P_0 qu'on suppose uniforme et constante. Dans la situation initiale, le compartiment (A) de volume V_A contient n moles d'un gaz parfait de coefficient γ constant. Le compartiment (B) de volume V_B est initialement vide.

1. On perce un orifice dans la paroi fixe (F) et on cherche à décrire les caractéristiques du nouvel état d'équilibre qu'on supposera atteint.
 - (a) En analysant qualitativement le problème, montrer que selon la valeur de V_B par rapport à une valeur seuil V_{Bs} (qu'on ne cherchera pas à ce stade de l'étude), deux types de solutions existent; pour répondre à cette question, on pourra s'intéresser à l'équilibre mécanique du piston dans l'état final.
 - (b) En supposant que V_B est inférieur à la valeur seuil, déterminer les caractéristiques P_1 , V_1 , T_1 du gaz enfermé dans le cylindre {A + B} quand le nouvel état d'équilibre est atteint; on exprimera ces grandeurs en fonction de toutes ou de certaines des données : P_0 , γ , n , V_A , V_B et R.
 - (c) Déterminer la valeur seuil V_{Bs} en fonction de V_A et de γ .
 - (d) On suppose cette fois V_B supérieure à V_{Bs} . Déterminer P_2 , V_2 , T_2 du gaz enfermé à l'intérieur du cylindre dans le nouvel état d'équilibre; on exprimera ces grandeurs en fonction de toutes ou de certaines des données P_0 , γ , n , V_A , V_B et R.
2. (a) Calculer l'expression de la variation d'entropie ΔS_1 du gaz en fonction de n , γ , V_A et V_B dans le cas où l'état final est celui du 1b. Ce résultat est-il conforme au second principe?
 - (b) Déterminer de la même façon la variation d'entropie ΔS_2 , l'état final étant celui du 1d. Ce résultat est-il conforme au second principe?

27. Étude de différentes transformations subies par un gaz parfait***

On considère un dispositif expérimental constitué d'un cylindre vertical ouvert dans l'atmosphère, aux parois indéformables, de section S , dans lequel deux pistons de masse et d'épaisseur négligeables peuvent se déplacer librement. Ces deux pistons, notés π_0 et π_1 définissent deux compartiments étanches dans le cylindre. Le piston π_0 est le piston inférieur (cf. figure ci-contre).

On utilisera le symbole 0 pour repérer les grandeurs relatives au compartiment inférieur et le symbole 1 pour repérer les grandeurs relatives au compartiment supérieur. On appellera longueur du compartiment 0 la distance qui sépare le fond du cylindre du piston π_0 et longueur du compartiment 1 la distance qui sépare les deux pistons.

Quelle que soit la nature des fluides contenus dans les compartiments, on supposera qu'à l'équilibre la pression est uniforme dans les compartiments. On supposera dans toute la suite que les frottements lors du déplacement des pistons sont totalement négligeables du point de vue énergétique. Données :

- section du cylindre : $S = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2$;
- la pression atmosphérique est constante et égale à $p_{\text{atm}} = 1,0 \cdot 10^5 \text{ Pa}$;
- rapport de capacités thermiques du dioxygène ou du diazote : $\gamma = 1,4$;
- constante massique du dioxygène : $r_0 = 260 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$;
- constante massique du diazote : $r_1 = 297 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Remarque : On appelle constante massique d'un gaz parfait le rapport de la constante R des gaz parfait sur la masse molaire du gaz.

Le compartiment inférieur contient du dioxygène assimilé à un gaz parfait. Le compartiment supérieur contient du diazote également assimilé à un gaz parfait. Les parois du cylindre et le piston π_1 sont perméables à la chaleur. Le piston π_0 est calorifugé.

1. On bloque le piston π_0 . Le piston π_1 peut se déplacer librement. Le dispositif expérimental est alors dans l'état d'équilibre noté A. Le dioxygène contenu dans le compartiment 0 est caractérisé par une pression $p_A^0 = 1,0 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ et une température $T_A^0 = 300 \text{ K}$. La longueur du compartiment 0 est alors $d_A^0 = 0,2 \text{ m}$. Le diazote contenu dans le compartiment 1 est caractérisé par une pression $p_A^1 = 10^5 \text{ Pa}$ et une température $T_A^1 = 300 \text{ K}$. La longueur du compartiment 1 est alors $d_A^1 = 0,15 \text{ m}$. On place le cylindre au contact d'une source (thermostat) à la température $T_S = 600 \text{ K}$. Chacun des sous-systèmes, constitué par chacun des gaz (repéré comme les compartiments par 0 et 1), atteint un nouvel état d'équilibre (B). On note T_B^0 , p_B^0 et d_B^0 respectivement la température du dioxygène (gaz 0), la pression du dioxygène et la hauteur du compartiment 0 dans cet état d'équilibre. De la même façon T_B^1 , p_B^1 et d_B^1 représentent la température du diazote (gaz 1), la pression du diazote et la hauteur du compartiment 1 dans son nouvel état d'équilibre.
 - (a) Calculer la masse m_0 de dioxygène contenue dans le compartiment 0 et la masse m_1 de diazote contenue dans le compartiment 1.
 - (b) Caractériser la transformation subie par le dioxygène. En déduire T_B^0 , d_B^0 et p_B^0 .
 - (c) Caractériser la transformation subie par le diazote. En déduire T_B^1 , d_B^1 et p_B^1 .
 - (d) Calculer la quantité d'énergie reçue par transfert mécanique (travail) par le dioxygène (W_{AB}^0), et par le diazote (W_{AB}^1) au cours de la transformation.
 - (e) Calculer la quantité d'énergie reçue par transfert thermique (chaleur) par le dioxygène (Q_{AB}^0), et par le diazote (Q_{AB}^1) au cours de la transformation.
 - (f) Calculer la variation d'entropie ΔS_{AB}^0 pour le dioxygène entre les deux états d'équilibre.
 - (g) Calculer la variation d'entropie ΔS_{AB}^1 pour le diazote entre les deux états d'équilibre.
 - (h) Calculer l'entropie produite (créée) S_{AB}^P au cours de la transformation.

2. Les deux sous-systèmes étant chacun dans leur propre état d'équilibre (repéré par l'indice B), on bloque le piston π_1 , puis on débloque le piston π_0 (qui est toujours calorifugé). Le cylindre est toujours au contact de la source à la température $T_s = 600$ K. Chacun des sous-systèmes atteint un nouvel état d'équilibre (C). On note T_C^0 , p_C^0 et d_C^0 respectivement la température du dioxygène, la pression du dioxygène et la hauteur du compartiment 0 dans son nouvel état d'équilibre. De la même façon T_C^1 , p_C^1 et d_C^1 représente la température du diazote, la pression du diazote et la hauteur du compartiment 1 dans son nouvel état d'équilibre.

- (a) Que peut-on dire sur les températures T_C^0 et T_C^1 et sur les pressions p_C^0 et p_C^1 du dioxygène et du diazote dans l'état d'équilibre C?
- (b) Déterminer les longueurs d_C^0 et d_C^1 . En déduire les pressions p_C^0 et p_C^1 .
- (c) Calculer les variations d'énergie interne ΔU_{BC} et d'entropie ΔS_{BC} pour le système (les deux gaz) entre les deux états d'équilibre.
- (d) En déduire l'entropie produite S_{BC}^D au cours de la transformation.

THROUGH 20 YEARS OF EFFORT, WE'VE SUCCESSFULLY TRAINED EVERYONE TO USE PASSWORDS THAT ARE HARD FOR HUMANS TO REMEMBER, BUT EASY FOR COMPUTERS TO GUESS.

To anyone who understands information theory and security and is in an infuriating argument with someone who does not (possibly involving mixed case), I sincerely apologize.