

Exercice 1 : Variation d'entropie d'un gaz parfait

Une masse $m=56\text{g}$ d'azote (gaz diatomique supposé parfait) subit une détente irréversible isotherme dans le vide (détente de Joule), d'une pression initiale de 2atm à la pression atmosphérique normale.

Déterminez la variation d'entropie du gaz :

1- lors d'un processus **réversible isotherme**

2-lors d'une détente **adiabatique réversible**, jusqu'à la pression atmosphérique, suivie d'un échauffement **réversible isobare**. On donne : $R=8,32\text{ SI}$.

Exercice 2: Entropie d'un mélange / Entropie lors d'un changement d'état

1- 2Kg d'eau à 90°C sont mélangés à 3Kg d'eau à 10°C de façon adiabatique puis isobare.

Quelle est la variation d'entropie totale résultant de ce processus ? $C_p \text{ eau}=1\text{cal K}^{-1} \text{ g}^{-1}$.

2- Calculer la variation d'entropie pour une mole d'eau lors de la solidification à -20°C et à la pression atmosphérique. L'eau initialement est à 20°C .

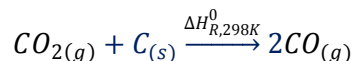
Données : Chaleur latente de fusion $\Delta H_{fus,0^\circ\text{C}}^0 = 6019\text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1}$

Capacité calorifique molaire: $C_p(\text{H}_2\text{O}_L) = 75,24\text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1}$

$C_p(\text{H}_2\text{O}_S) = 33,58\text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1}$

Exercice 3 : Entropie d'une réaction chimique

1- Calculer l'entropie standard à 298K de la réaction suivante :



2- Calculer l'entropie de la réaction à 500K .

Données :

T=298K	$S^\circ \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	$C_p \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
$\text{C}_{(s)}$	5,69	$16,67 + 4,57 \cdot 10^{-3}T$
$\text{CO}_{(g)}$	197,91	$28,40 + 4,12 \cdot 10^{-3}T$
$\text{CO}_{2(g)}$	213,64	$43,96 + 9,34 \cdot 10^{-3}T$

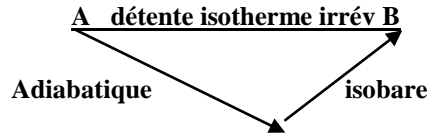
Exercice 4 : Machines thermiques

Une machine thermique de type Carnot prend 500J de la source chaude à 400°C et cède $362,5\text{J}$ à la source froide.

- 1- Calculer la température de la source froide ?
- 2- Calculer le travail fourni par la machine ?
- 3- Calculer le rendement de cette machine ?

SOLUTIONS

Solution 1 :



E

Chemin 1 : AB $n = \frac{56}{28} = 2 \text{ moles}$ $P_A V_A = P_B V_B = nRT_A \Rightarrow \frac{P_A}{P_B} = \frac{V_B}{V_A} = 2$

AB est une détente isotherme ($T_A = T_B$): $dU_{AB} = \delta Q + \delta W = 0 \Rightarrow \delta Q = PdV = nRT \frac{dV}{V} \Rightarrow \frac{\delta Q}{T} = nR \frac{dV}{V}$

$$\Delta S_{sys} = \Delta S_{AB} = \int_A^B \frac{\delta Q}{T} = nR \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V} = nR \ln \frac{V_B}{V_A} = nR \ln \frac{P_A}{P_B} = 11,52 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

Chemin 2 : AE + EB

$$\Delta S_{sys} = \Delta S_{AE} + \Delta S_{EB}$$

AE est détente adiabatique : $\delta Q = 0 \quad \Delta S_{AE} = \int_A^E \frac{\delta Q}{T} = 0$

EB est un échauffement isobare ($P_E = P_B$): $\delta Q = dH = nC_p dT$

$$\Delta S_{EB} = \int_E^B \frac{\delta Q}{T} = \int_E^B nC_p \frac{dT}{T} = nC_p \ln \frac{T_B}{T_E} = nC_p \ln \frac{T_A}{T_E}$$

La température T_E est inconnue

On applique la loi de Laplace pour exprimer le rapport $\frac{T_A}{T_E}$ en fonction des pressions connues (P_A et P_E)

$$T_A^\gamma P_A^{1-\gamma} = T_E^\gamma P_E^{1-\gamma} \Rightarrow \frac{T_A}{T_E} = \left(\frac{P_E}{P_A} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$$

$$C_p = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}$$

$$S_{EB} = n \frac{\gamma R}{\gamma - 1} \ln \left(\frac{P_E}{P_A} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = -nR \ln \frac{P_E}{P_A} = nR \ln \frac{P_A}{P_B} = 11,52 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{sys} = \Delta S_{AE} + \Delta S_{EB} = 11,52 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

L'entropie est fonction d'état qui ne dépend pas de chemin suivi.

Solution 2:

1- L'entropie du mélange ΔS_T

$$\Delta S_T = \Delta S_1 + \Delta S_2$$

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_{\text{éq}}} mC_p \frac{dT}{T} = 2 \cdot 10^3 \times 1 \times \ln \frac{315}{363} = -283,66 \text{ Cal} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_2 = \int_{T_2}^{T_{\text{éq}}} mC_p \frac{dT}{T} = 3 \cdot 10^3 \times 1 \times \ln \frac{315}{283} = 321,38 \text{ Cal} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_T = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 37,72 \text{ Cal. K}^{-1}$$

2- L'entropie de solidification d'une mole de l'eau :

Température initial de l'eau $T_1=20^\circ\text{C}$. Température finale de l'eau $T_3=-20^\circ\text{C}$

Température de changement d'état (solidification) de l'eau $T_2=T_{\text{sol}}=0^\circ\text{C}$

L'enthalpie de fusion $\Delta H_{fus} = -\Delta H_{\text{sol}}$

$$\Delta S_T = \Delta S_1 + \Delta S_{\text{Solid}} + \Delta S_3 = \int_{T_1}^{T_{\text{sol}}} C_P^{H_2O_L} \frac{dT}{T} + \frac{\Delta H_{\text{sol}}}{T_{\text{sol}}} + \int_{T_{\text{sol}}}^{T_3} C_P^{H_2O_s} \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S_T = 75,24 \ln \frac{273}{293} - \frac{6019}{273} + 33,58 \ln \frac{273}{253} = -79,62 \text{ J. K}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1}$$

Solution 3 :

On applique la loi de Hess pour calculer $\Delta S_{R,298K}$:

$$\Delta S_{R,T_1} = \sum S_{\text{produits}}^0 - \sum S_{\text{réactifs}}^0 = 2.197,91 - 5,69 - 213,64 = 176,49 \text{ J. K}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1}$$

Pour calculer $\Delta S_{R,T_2}$, on applique la loi de Kirchhoff ($T_1=298\text{K}, T_2=500\text{K}$) :

$$\Delta S_{R,T_2} = \Delta S_{R,T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P \frac{dT}{T}$$

$$\Delta C_P = \sum C_{P,\text{produits}} - \sum C_{P,\text{réactifs}}$$

$$\Delta C_P = 2C_{P,CO} - C_{P,C} - C_{P,CO_2} = -3,83 - 5,67 \cdot 10^{-3} \text{ T}$$

$$\Delta S_{R,T_2} = \Delta S_{R,T_1} - 3,83 \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} - 5,67 \cdot 10^{-3} \int_{T_1}^{T_2} dT$$

$$\Delta S_{R,T_2} = \Delta S_{R,T_1} - 3,83 \ln \frac{T_2}{T_1} - 5,67 \cdot 10^{-3} (T_2 - T_1) = 176,49 - 3,83 \ln \frac{500}{298} - 5,67 \cdot 10^{-3} (500 - 298)$$

$$\Delta S_{R,T_2} = 176,49 - 1,98 - 1,15 = 173,6 \text{ J. K}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1}$$

Solution 4 :

Le cycle de Carnot décrit deux segments isothermes le long desquels se produit de la chaleur, raccordés, par deux arcs adiabatiques.

- Durant la première isotherme, le gaz est mis en contact avec une source chaude, à la température $T_C=400\text{K}$, l'énergie interne du gaz parfait, qui dépend uniquement de sa température, ne varie pas. Le gaz absorbe une quantité de chaleur Q_C et accomplit un travail W_1 .

- Durant la deuxième isotherme, le gaz est mis en contact avec une source froide à température T_F . Le gaz effectue un travail négatif W_2 et cède une quantité de chaleur Q_F à la source froide.

$$Q_F = -362,5 J$$

Par l'application du deuxième principe : $\oint dS = \Delta S_{cycle} = 0$

$$\begin{aligned} \oint dS &= \oint \frac{\delta Q_{rév}}{dT} = \int_{E.I}^{E.F} \frac{\delta Q_C}{T_C} + \int_{E.I}^{E.F} \frac{\delta Q_C}{T_C} = \frac{Q_C}{T_C} + \frac{Q_F}{T_F} \Rightarrow \frac{Q_{CD}}{Q_{AB}} \\ \Delta S_{cycle} &= \frac{Q_C}{T_C} + \frac{Q_F}{T_F} = 0 \Rightarrow \frac{Q_F}{Q_C} = -\frac{T_F}{T_C} \Rightarrow T_F = -\frac{Q_F}{Q_C} T_C \\ T_F &= \frac{362,5}{500} 400 = 290K \end{aligned}$$

Le travail fourni par la machine :

Par l'application du deuxième principe :

$$\begin{aligned} \Delta U_{cycle} &= W_{cycle} + Q_{cycle} = 0 \Rightarrow W_{cycle} = -Q_{cycle} \\ Q_{cycle} &= Q_F + Q_C \quad (Q_{adiabatique} = 0) \\ Q_{cycle} &= -362,5 + 500 = 137,5J \\ W_{cycle} &= -Q_{cycle} = -137,5J \end{aligned}$$

Le rendement de la machine :

$$\eta = -\frac{W_{cycle}}{Q_C} = \frac{137,5}{500} = 0,28 \text{ 1}$$

Le rendement de cette machine est 28%