

EXAMEN INTRA

(9h00-12h00)

Questions (total de 28 pts)

1) (6 pts) Dans quelles situations ci-dessous y a-t-il augmentation d'entropie du système considéré?

- a) Fusion d'un solide (**augmentation**)
- b) Évaporation d'un liquide (**augmentation**)
- c) Congélation d'un kilogramme d'eau (**diminution**)
- d) Mélange de deux gaz parfaits différents (**augmentation**)

2) (11 pts) Définir chacune des expressions suivantes :

- a) Système thermodynamique (**toute quantité de matière dans un volume défini par une surface réelle ou imaginaire**)
- b) Milieu extérieur ou environnement (**la partie de l'univers qui n'est pas le système**)
- c) Univers (**le système + son environnement**)
- d) Transformation thermodynamique (**on appelle transformation thermodynamique le passage du système d'un état à un autre**)
- e) Variable d'état extensive (**une variable qui ne dépend que de l'état d'équilibre du système (variable d'état) et qui est proportionnelle à la quantité de matière du système (extensive)**)

3) (5 pts) Pour calculer la variation de l'énergie interne molaire de l'argon, considéré comme un gaz parfait, lorsque sa température passe de 0 °C à 100 °C, faut-il spécifier si la transformation a lieu à volume constant ou à pression constante? Expliquez.

Non. La variation d'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la variation de sa température.

4) (6 pts) Indiquez votre réponse aux questions suivantes en notant le numéro approprié et **une brève justification de votre choix.**

- a) Un système passe d'un certain état initial d'équilibre au même état final d'équilibre par deux processus différents, l'un réversible, l'autre irréversible. Parmi les équations suivantes, où ΔS se réfère à la variation d'entropie du système, laquelle est vraie? **La réponse i. est vraie.**

- i. $\Delta S_{\text{irréversible}} = \Delta S_{\text{réversible}}$ **Si l'état initial et l'état final du système est le même la variation d'entropie du système est la même puisque l'entropie est une variable d'état.**
- ii. $\Delta S_{\text{irréversible}} > \Delta S_{\text{réversible}}$
- iii. $\Delta S_{\text{irréversible}} < \Delta S_{\text{réversible}}$
- iv. Pas de décision possible à propos de i., ii. et iii.

- b) Pour n'importe quel processus, la deuxième loi de la thermodynamique exige que la variation d'entropie soit :

- i. Positive ou nulle
- ii. Nulle
- iii. Négative ou nulle
- iv. Sans autre précision, la variation d'entropie peut être positive, nulle ou négative. L'affirmation ne précise pas si la variation d'entropie est celle du système, de l'environnement ou de l'univers.

Exercice 1 (49 pts)

Un système formé par une mole d'hélium (He) est initialement à la pression de 200 kPa et à la température de 25°C. Le gaz subit une expansion et, à son état final, sa pression est de 100 kPa et sa température de 25°C (la température finale est égale à la température initiale).

- 1) Si le procédé est réversible et isotherme, déterminez :
 - a. Le travail exécuté par le système
 - b. La variation de l'énergie interne
 - c. La variation d'enthalpie
 - d. La quantité de chaleur échangée
 - e. La variation d'entropie
 - i. Du système
 - ii. De l'environnement
 - iii. De l'univers
- 2) Si le procédé est irréversible et monoterme, déterminez :
 - a. Le travail exécuté par le système
 - b. La variation de l'énergie interne
 - c. La variation d'enthalpie
 - d. La quantité de chaleur échangée
 - e. La variation d'entropie
 - i. Du système
 - ii. De l'environnement
 - iii. De l'univers

Solution

- 1) Procédé isotherme réversible. Nombre de moles = $n = 1$; $T_i = T_f$; $p_i = 2p_f = 200$ kPa

- a. Par définition de travail élémentaire $\delta W = -p_{ext} dV$ et, par définition de processus réversible $p = p_{ext}$, donc $\delta W_{rev} = -pdV$. Pour un gaz parfait, pendant

le procédé réversible $p = \frac{nRT}{V}$ et le travail élémentaire $\delta W_{rev} = -\frac{nRT}{V} dV$.

$$W_{rev} = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_1}{V_2} = nRT \ln \frac{p_2}{p_1}$$

$$W_{rev} = 8,31 \cdot 298 \cdot \ln \frac{1}{2} = -1716,5 \text{ J}$$

- b. Puisque l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température, $dU = nC_{v,m} dT$, $\Delta U = 0$
- c. L'enthalpie est définie par $H = U + pV \Rightarrow dH = dU + d(pV) = dU + nRdT$. Alors l'enthalpie d'un gaz parfait ne dépend que de la température $\Delta H = 0$

- d. De la première loi de la thermodynamique $\Delta U = Q + W$. Dans un procédé isotherme $\Delta U = Q_{rev} + W_{rev} = 0 \Rightarrow Q_{rev} = -W_{rev}$
 $Q_{rev} = 1716,5 J$

e. La variation d'entropie

- i. Du système : Par définition d'entropie $dS_{sys} = \delta Q_{rev} / T_{sys}$.

$$\Delta S_{sys} = \int_{\text{État initial}}^{\text{État final}} \frac{\delta Q_{rev}}{T} \text{ . Dans le cas isotherme}$$

$$\Delta S_{sys} = \frac{1}{T} \int_{\text{État initial}}^{\text{État final}} \delta Q_{rev} = \frac{Q_{rev}}{T} = \frac{1716,5}{298} = 5,76 J / K$$

- ii. De l'environnement : $dS_{env} = \delta Q_{env} / T_{env}$ et, dans un procédé réversible

$$\delta Q_{env} = -\delta Q_{sys} \text{ et } T_{env} = T_{sys}$$

$$\Delta S_{env} = -\Delta S_{sys} = -5,76 J / K$$

- iii. Puisque l'entropie est une variable extensive la variation d'entropie de l'univers est $\Delta S_{univ} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{env} = 0$

2) Le processus est irréversible et monoterme. Nombre de moles = $n = 1$; $T_i = T_f$; $p_i = 2p_f = 200 \text{ kPa}$ et $p_{ext} = 100 \text{ kPa}$

- a. Par définition de travail élémentaire $\delta W = -p_{ext} dV$

$$W_{irrev} = -p_{ext} \Delta V = -p_{ext} \left(\frac{nRT_f}{p_f} - \frac{nRT_i}{p_i} \right) = nRT \left(\frac{p_{ext}}{p_i} - \frac{p_{ext}}{p_f} \right) = -\frac{nRT}{2}$$

$$W_{irrev} = -8,31 \cdot 298 \cdot \frac{1}{2} = -1238 J$$

- b. Puisque l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température, $dU = nC_{v,m} dT$, $\Delta U = 0$

- c. L'enthalpie est définie par $H = U + pV \Rightarrow dH = dU + d(pV) = dU + nRdT$.

Alors l'enthalpie d'un gaz parfait ne dépend que de la température

$$\Delta H = 0$$

- d. De la première loi de la thermodynamique $\Delta U = Q + W$. Dans un procédé isotherme $\Delta U = Q_{irrev} + W_{irrev} = 0 \Rightarrow Q_{irrev} = -W_{irrev}$

$$Q_{irrev} = 1238 J$$

e. La variation d'entropie

- i. Du système : Par définition d'entropie $dS_{sys} = \delta Q_{rev} / T_{sys}$.

Puisque l'entropie est une variable d'état sa variation ne dépend que de l'état initial et de l'état final. Donc $\Delta S_{sys} = 5,76 J / K$

- ii. De l'environnement : $dS_{env} = \delta Q_{env} / T_{env}$ et, dans un procédé irréversible

$$\delta Q_{env} = -\delta Q_{sys} \text{ et } T_{env} = T_{sys}$$

$$\Delta S_{env} = -\frac{1238}{298} = -4,15 J / K$$

- iii. Puisque l'entropie est une variable extensive la variation d'entropie de l'univers est $\Delta S_{univ} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{env} = 5,76 - 4,15 = 1,61 J / K > 0$

L'entropie de l'univers augmente puisque le procédé est irréversible.

Exercice 2 (23 pts)

Un récipient isolé thermiquement, fermé par un piston de masse négligeable, contient un gaz parfait monoatomique. Dans l'état initial, il occupe un volume $V_0 = 10$ litres à la température $T_0 = 300$ K, en équilibre avec la pression atmosphérique $p_0 = 10^5$ Pa.

En partant de cet état, on réalise une compression adiabatique réversible en déplaçant lentement le piston de façon à faire varier le volume jusqu'à la valeur $V_1 = V_0/8$.

Calculer :

- la nouvelle pression p_1
- la nouvelle température T_1 .
- la variation d'énergie interne du gaz,
- le travail reçu par le gaz
- sa variation d'entropie.

Solution

a. La transformation étant adiabatique réversible, on applique une des équations de Poisson : $pV^\gamma = \text{constante}$, d'où :

$$\frac{p_1}{p_0} = \left(\frac{V_0}{V_1}\right)^\gamma = 8^{5/3} = 32 \Rightarrow p_1 = 32p_0 = 32 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

b. De la relation des gaz parfaits

$$\frac{pV}{T} = nR = \text{cste} \Rightarrow T_1 = T_0 \frac{p_1 V_1}{p_0 V_0} = 1200 \text{ K}$$

c. $\Delta U = nc_v \Delta T$, avec $c_v = 3R/2$ (gaz monoatomique); $n = \frac{p_0 V_0}{RT_0}$ et $\Delta T = T_1 - T_0$

$$\text{Soit } \Delta U = 4500 \text{ J}$$

d. Pour une transformation adiabatique, $Q = 0$, d'où $W = \Delta U = 4500 \text{ J}$.

e. La transformation étant réversible, $\Delta S = 0$

Quelques données :

Constante universelle des gaz parfaits : $R = 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Capacités calorifiques molaires à volume constant des gaz parfaits : $C_{v,m}(\text{monoatomique}) = (3/2) R$; $C_{v,m}(\text{diatomique}) = (5/2) R$

Bon courage