

Thermodynamique feuille 6 - Entropie

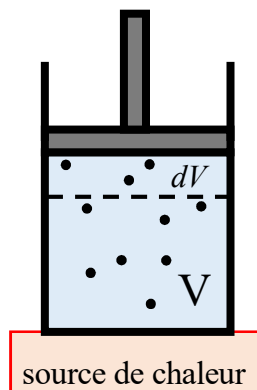
Du microscopique au macroscopique

Dans le cours nous avons vu la formule de l'entropie $S = k \ln \Omega$, où Ω représente le nombre de configurations, c'est-à-dire le nombre d'états microscopiques (positions et vitesses des molécules individuelles) compatibles avec un état macroscopique donné. Exemple d'état macroscopique : observation d'encre, ou pas, dans un volume donné.

Nous allons maintenant faire le lien entre cette formule et la formule « macroscopique » :

$\Delta S \geq \frac{q}{T_{source}}$ correspondant à l'énoncé du second principe au programme des classes préparatoires.

On considère l'expansion quasistatique isotherme d'un gaz parfait constitué de N molécules, contenu dans un cylindre fermé par un piston mobile sans frottement, en contact avec une source de chaleur idéale à la température T_{source} . Lorsque la source de chaleur lui apporte un (petit) transfert thermique δq , le volume du gaz passe de V à $V + dV$. On note Ω_i et Ω_f les valeurs de Ω avant et après ce transfert thermique.



- Justifier que pour cette transformation isotherme, $\frac{\Omega_f}{\Omega_i} = \left(1 + \frac{dV}{V}\right)^N$.
- Cette transformation étant quasi-statique, justifier que $\delta q = pdV$, et en déduire que $\frac{dV}{V} = \frac{\delta q}{NkT}$ (avec $T = T_{source}$ puisque la transformation est lente).

Le nombre N de particules est de l'ordre du nombre d'Avogadro (6×10^{23}). On peut considérer qu'il tend vers l'infini.

- En déduire que $\ln \left(\frac{\Omega_f}{\Omega_i} \right) \approx \frac{\delta q}{kT}$
- En déduire une expression de dS pour cette transformation quasistatique.

Supposons maintenant qu'il n'y a plus de source de chaleur ($\delta q = 0$), et que le volume du gaz augmente soudainement de ΔV (la transformation étant donc irréversible).

- Justifier que la température du gaz ne change pas non plus au cours de cette transformation, et que la variation d'entropie est la même que dans le cas précédent.

En résumé, nous vérifions sur cet exemple que $dS = \frac{\delta q}{T_{source}}$ pour une transformation quasistatique,

alors que nous avons simplement $dS > 0$ pour une transformation irréversible avec $q = 0$. Nous

pouvons regrouper ces deux cas de figure en écrivant : $dS \geq \frac{q}{T_{source}}$.

Expression alternative

A quelle condition est valable la relation vue en cours $\Delta S = nc_v \ln \frac{T_f}{T_i} + nR \ln \frac{V_f}{V_i}$? En déduire que

l'on a alors également : $\Delta S = nc_v \ln \frac{P_f}{P_i} + nc_p \ln \frac{V_f}{V_i}$.

Effet Joule

On considère une masse $m = 100 \text{ g}$ d'eau dans laquelle on plonge un dipôle ohmique de résistance $R = 20 \Omega$. L'ensemble est parfaitement isolé thermiquement et a une température initiale $T_0 = 20^\circ \text{C}$. On fait passer un courant $I = 10 \text{ A}$ dans ce dipôle pendant $\tau = 10 \text{ s}$. Le volume reste constant. Les capacités thermiques valent $C_R = 8 \text{ J.K}^{-1}$ pour le dipôle et $c = 4,18 \text{ J.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$ pour l'eau. Calculer la variation d'entropie ΔS du système « eau + dipôle ».

Contact

Deux solides de capacités thermiques respectives C_1 et C_2 et de températures initiales T_{i1} et T_{i2} sont mis en contact. Des parois rigides calorifugées isolent l'ensemble de l'extérieur.

1. Déterminer la température finale T_f .
2. Calculer la variation d'entropie du système global et l'entropie créée S_c au cours de la transformation.
3. Dans le cas où $C_1 = C_2$, vérifier explicitement que $S_c \geq 0$ quelles que soient les températures initiales.

Mélange de gaz parfaits

Un cylindre rigide et à parois isolantes est partagé en deux compartiments de volumes $V_1 = 1 \text{ L}$ et $V_2 = 2 \text{ L}$ par une cloison amovible. Dans le compartiment 1 il y a n_1 moles de diazote à la température $T_1 = 300 \text{ K}$ et sous la pression $p_1 = 1 \text{ bar}$, alors que dans le compartiment 2 il y a n_2 moles de dioxygène à la température $T_2 = 600 \text{ K}$ et sous la pression $p_2 = 2 \text{ bar}$. Ces deux gaz sont considérés comme des gaz parfaits diatomiques, pour lesquels $c_v = \frac{5}{2} R$, avec $R = 8,31 \text{ (SI)}$

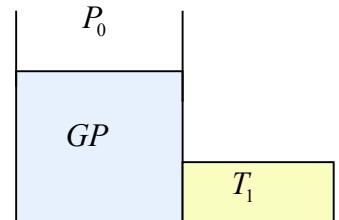
L'état initial est noté i . On supprime la cloison de séparation. On a alors un mélange idéal de gaz parfaits. Cet état final est noté f .

1. Appliquer le premier principe à l'ensemble des deux gaz. En déduire l'expression de la température d'équilibre finale T_f en fonction de T_1 et de T_2 . En déduire la pression partielle $p_{1,f}$. Faire les applications numériques.

- Calculer la variation ΔS_1 et ΔS_2 de chaque gaz. En déduire la variation d'entropie ΔS de l'ensemble des deux gaz, ainsi que le terme de création S_c .

Refroidissement isobare

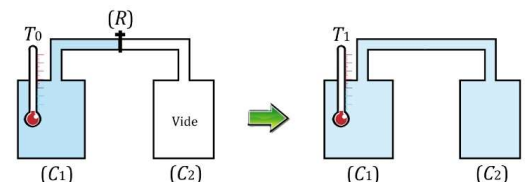
On considère un gaz parfait de capacité thermique à pression constante C_p , initialement à la température T_0 et de volume V_0 , contenu dans un cylindre refermé par un piston de masse négligeable. La pression extérieure (atmosphérique) est P_0 . On place une *source idéale de chaleur* (ou « thermostat », par exemple un mélange eau-glace) de température T_1 en contact avec le cylindre. L'ensemble cylindre + thermostat est isolé thermiquement de l'extérieur, mais la chaleur peut passer entre le gaz et le thermostat. A l'équilibre le volume du gaz devient V_1 .



- Exprimer la variation d'entropie ΔS_{gaz} du gaz entre l'état initial et l'état d'équilibre avec le thermostat en fonction de C_p, T_0, T_1 .
- Exprimer la variation d'entropie ΔS_{th} du thermostat en fonction des mêmes grandeurs.
- Exprimer la variation d'entropie ΔS_{tot} de l'ensemble. Justifier que si l'on ne s'est pas trompé, on a *a priori*: $\forall T_0, T_1, \Delta S_{\text{tot}} > 0$. Vérifier cette inégalité par le calcul. Pour cela on pourra poser $x \triangleq \frac{T_0}{T_1}$.

Détente de Joule

Une masse $m = 56 \text{ g}$ de diazote (gaz diatomique parfait, $M = 28 \text{ g.mol}^{-1}$) subit une détente irréversible *dans le vide* (i.e. le gaz est mis en contact avec un récipient vide, et on ouvre le robinet qui sépare les deux récipients), d'un état i ($P_i = 2 \text{ bar}$) à un état f ($P_f = 1 \text{ bar}$). Les récipients sont rigides et on considère que la chaleur n'a pas le temps d'entrer ni de sortir pendant la durée (très brève) de la détente. La température finale est notée T_f , la température initiale T_i . On donne $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}$.



- Calculer la variation d'entropie ΔS du gaz.

On imagine que l'on passe du même état initial i au même état final f en deux temps : on réalise d'abord une détente adiabatique réversible jusqu'à la pression atmosphérique (on parvient alors à un certain état intermédiaire A), puis on chauffe le gaz de manière isobare.

- Calculer P_A et T_A , puis les variations d'entropie $\Delta S_{i \rightarrow A}$ et $\Delta S_{A \rightarrow f}$. Que peut-on vérifier ?

Glace fondante

Un récipient contient un mélange de 0,5 kg de glace initialement en équilibre avec 0,5 kg d'eau liquide, dans l'air ambiant, de température $T_0=293\text{ K}$ et de pression 1 bar (état initial i). A un instant donné on constate que 0,2 kg de glace a fondu (état final f). L'enthalpie de fusion de la glace vaut $\Delta_f h = 334\text{ kJ.kg}^{-1}$ (c'est la chaleur qu'il faut apporter à température et pression constante pour faire fondre un kilogramme de glace).

1. Calculer la variation totale d'entropie ΔS .
2. Calculer l'entropie échangée S_e pour la transformation réelle.
3. En déduire l'entropie produite S_c .

Refroidissement dans un thermostat

Un solide de capacité thermique mc constante, initialement à la température T_0 , est mis en contact thermique avec une source de chaleur idéale (un lac), de température T_e invariable. Exprimer entre l'état initial et l'état final :

1. La variation d'entropie du solide
2. La variation d'entropie du lac
3. La création d'entropie pour l'ensemble solide + lac

On donne les formules mathématiques valables pour $\varepsilon \ll 1$: $\ln(1+\varepsilon) \approx \varepsilon - \frac{\varepsilon^2}{2}$ et $\frac{1}{1+\varepsilon} \approx 1 - \varepsilon + \varepsilon^2$.

4. Vérifier le signe de S_{cree} lorsque le solide et le lac ont presque la même température, en écrivant $T_e = T_0(1+\varepsilon)$.
5. A.N. : On plonge un morceau de fer pour lequel $m = 100\text{ g}$, $c = 460\text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$, $T_1 = 350\text{ K}$, dans un lac de température constante $T_2 = 280\text{ K}$. Calculer la variation d'entropie du fer, celle du lac et la création d'entropie.

Maximisation de l'entropie sous contrainte

On considère un récipient rigide et isolé thermiquement contenant deux gaz séparés par une cloison mobile sans frottement, qui laisse passer la chaleur. On note S_1, V_1 , S_2, V_2 et S, V l'entropie et le volume des deux compartiments et du récipient entier. A l'instant initial, la température et la pression sont différentes pour chaque compartiment.

1. Pour un système quelconque, rappeler l'expression générale de dS en fonction de dU et dV (*relation fondamentale de la thermodynamique*). En déduire que $\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{T}$. Exprimer de même $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U$.
2. Justifier que l'on doit respecter ici la *contrainte* $U = U_1 + U_2 = \text{const}$. Justifier d'autre part qu'à l'équilibre on a $\left(\frac{\partial S}{\partial U_1}\right)_V = 0$. En déduire qu'à l'équilibre on a $T_1 = T_2$.
3. Quelle autre égalité analogue peut-on écrire ? Que peut-on en déduire ?

Relation de Clapeyron et Gaz de Van der Waals

On définit « l'énergie libre » F par la relation $F = U - TS$

1. Exprimer la différentielle de cette fonction d'état. En déduire la « relation de Maxwell » correspondante.

On suppose que le seul travail est celui des forces de pression.

2. Montrer que pour une transformation réversible, on peut écrire :

$$\delta Q_{\text{rév}} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV.$$

Dans l'expression précédente, le coefficient de dV est noté l (*coefficient de chaleur de détente*).

3. Que représente le coefficient de dT ?
4. Déduire de la question 2 que $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{l}{T}$, puis que $l = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ (*relation de Clapeyron*).

On rappelle l'équation d'un gaz de Van der Waals : $\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$, où a et b sont des constantes positives. On considère que la capacité thermique C_V est constante.

5. Etablir l'expression du coefficient l pour ce gaz.
6. Vérifier que $dU = C_V dT + \frac{a}{V^2} dV$. De quelle quantité ΔU varie l'énergie interne lorsque la température varie de T_i à T_f et le volume de V_i à V_f ?
7. Montrer que pour réaliser une détente de V_i à $V_f > V_i$, il faut apporter davantage d'énergie à un gaz de Van der Waals qu'à un gaz parfait. Interpréter microscopiquement ce résultat.