

Exercices sur l'entropie

Du microscopique au macroscopique

- 1/ La température est supposée constante, et le gaz est parfait $\rightarrow$ vitesse constante des molécules
 $\rightarrow$ pour chaque particule, la multiplicité Ω est simplement proportionnelle au volume,
 $\rightarrow$ Pour N molécules indépendantes, $\frac{\Omega_f}{\Omega_i} = \left(\frac{V_f}{V_i}\right)^N = \left(\frac{V+dV}{V}\right)^N = \left(1+\frac{dV}{V}\right)^N$
- 2/ $T_{\text{const}} + \text{GP} \rightarrow U_{\text{const}} \rightarrow dU = 0$ quasi statique
 1^{er} principe : $dU = \delta W + \delta Q = -P_{\text{ex}} dV + \delta Q = -P dV + \delta Q \stackrel{!}{=} 0 \rightarrow \delta Q = P dV$
 Gaz parfait $\rightarrow P = \frac{NkT}{V} \rightarrow \delta Q = NkT \frac{dV}{V}$ ou $\frac{dV}{V} = \frac{\delta Q}{NkT}$
- 3/ $\frac{\Omega_f}{\Omega_i} = \left(1 + \frac{\delta Q}{NkT}\right)^N = \left(1 + \frac{x}{N}\right)^N$ avec $x \stackrel{a}{=} \frac{\delta Q}{kT}$.
 $\ln\left(\frac{\Omega_f}{\Omega_i}\right) = N \ln\left(1 + \frac{x}{N}\right) = N \left(\frac{x}{N} + O\left(\frac{x^2}{N^2}\right)\right) = x + O\left(\frac{x^2}{N}\right)$. Comme N est très grand ($N \rightarrow \infty$) : $\ln \frac{\Omega_f}{\Omega_i} \simeq x = \frac{\delta Q}{kT}$
- 4/ $dS = k \ln \Omega_f - k \ln \Omega_i = k \ln \frac{\Omega_f}{\Omega_i} \simeq k \times \frac{\delta Q}{kT} = \frac{\delta Q}{T}$
- 5/ $\delta Q = 0$, et d'autre part le gaz se détend "contre le vide" ($P_{\text{ex}} = 0$ à la frontière avec le gaz) $\rightarrow \delta W = 0$
 1^{er} principe : $dU = \delta Q + \delta W = 0$; Gaz parfait : $U(T)$ $\rightarrow dT = 0 \rightarrow T$ constante comme précédemment.
 L'état final est donc caractérisé par les mêmes valeurs de V et $T \rightarrow$ même état final que précédemment.
 Or S est une fonction d'état $\rightarrow \Delta S$ identique.

Expression alternative

Expression alternative

Pour un gaz parfait, $\Delta S = nC_V \ln \frac{T_f}{T_i} + nR \ln \frac{V_f}{V_i}$. Or $T = \frac{PV}{nR}$ donc $\ln \frac{T_f}{T_i} = \ln \left(\frac{P_f}{P_i}\right) + \ln \left(\frac{V_f}{V_i}\right)$

$$\text{donc } \Delta S = nC_V \ln \left(\frac{P_f}{P_i}\right) + \underbrace{(nR + nC_V)}_{\text{relation de Mayer}} \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$\rightarrow nC_p$ d'après la relation de Mayer pour les gaz parfaits

Effet Joule

Le système : "eau + dipôle" reçoit de l'énergie sous forme de travail (électrique) : $W = Ri^2 t$

Isolation thermique $\rightarrow Q = 0$

$$W + Q = \Delta U = (C_R + mc)(T_f - T_0) \text{ d'où } T_f = T_0 + \frac{Ri^2 t}{C_R + mc} = 20 + \frac{20 \times 10^2 \times 10}{8 + 100 \times 4,18} = 24,7^\circ\text{C}$$

$$\text{Cours} \rightarrow \Delta S = (C_R + mc) \ln \frac{T_f}{T_0} = (8 + 100 \times 4,18) \ln \left(\frac{273 + 24,7}{273 + 20} \right) = 6,78 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$Q = 0 \rightarrow S^e = 0 \text{ et } S^c = \Delta S$$

Contact

Contact

$$1/ \text{ Pour l'ensemble 1+2 : } Q_1 + Q_2 = 0 = C_1 (T_f - T_{i1}) + C_2 (T_f - T_{i2}) \rightarrow T_f = \frac{C_1 T_{i1} + C_2 T_{i2}}{C_1 + C_2}$$

$$2/ \Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = C_1 \ln \frac{T_f}{T_{i1}} + C_2 \ln \frac{T_f}{T_{i2}}. \text{ Puisque } Q = 0, S_e = 0 \text{ et } S_c = \Delta S - S_e = \Delta S$$

$$3/ \text{ Si } C_1 = C_2 = C : S_c = C \left(\ln \frac{T_f}{T_{i1}} + \ln \frac{T_f}{T_{i2}} \right) = C \ln \left(\frac{T_f^2}{T_{i1} T_{i2}} \right) \text{ or d'autre part } T_f = \frac{T_{i1} + T_{i2}}{2}$$

$$\text{donc } S_c = C \ln \left(\frac{(T_{i1} + T_{i2})^2}{4 T_{i1} T_{i2}} \right). \text{ Or } (T_{i1} + T_{i2})^2 - 4 T_{i1} T_{i2} = (T_{i1} - T_{i2})^2 \geq 0 \text{ donc } \frac{(T_{i1} + T_{i2})^2}{4 T_{i1} T_{i2}} \geq 1$$

On vérifie que $S_c \geq 0$.

Mélange de gaz parfaits

Mélange de gaz parfaits

$$1/ \Delta U_{\text{tot}} = W_{\text{tot}} + Q_{\text{tot}} = 0 = \Delta U_1 + \Delta U_2 = n_1 C_V (T_f - T_1) + n_2 C_V (T_f - T_2)$$

$\rightarrow 0$ car vol. tot. constant

$$\text{d'où } T_f = \frac{n_1 T_1 + n_2 T_2}{n_1 + n_2}$$

$$\text{Or } n_1 = \frac{P_1 V_1}{RT_1} = 4,01 \times 10^{-2} \text{ mol et } n_2 = 2n_1 \left(\text{car } \frac{n_2}{n_1} = \frac{P_2}{P_1} \times \frac{V_2}{V_1} \times \frac{T_1}{T_2} = 2 \times 2 \times \frac{300}{600} = 2 \right)$$

$$\text{d'où } T_f = \frac{T_1 + 2T_2}{3} = 500 \text{ K, et } P_{1f} = \frac{n_1 R T_f}{V_f} = \frac{4 \times 10^{-2} \times 8,31 \times 500}{(1+2) \times 10^{-3}} = 0,554 \text{ bar}$$

$$2/ \Delta S = n C_V \ln \frac{T_f}{T_i} + nR \ln \frac{V_f}{V_i} \rightarrow \Delta S_1 = 4 \times 10^{-2} \times \frac{5}{2} R \times \ln \frac{500}{300} + 4 \times 10^{-2} \times R \times \ln 3 = 0,845 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\text{de même } \Delta S_2 = -3,35 \times 10^{-2} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ et } \Delta S_{\text{tot}} = 0,75 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = S_c + 0$$

$\downarrow$
car $Q = 0$

Refroidissement isobare

Refroidissement isobare

1 Gaz parfait $\rightarrow \Delta S_{\text{gaz}} = n c_p \ln \frac{T_f}{T_i} - n R \ln \frac{P_f}{P_i}$
 (Annotations: $\rightarrow 0$ car $P = \text{const} = P_0$; $\rightarrow$ car équilibre thermique avec la source)

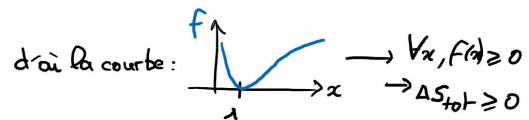
2 $\Delta S_{\text{Th}} = \frac{Q_{\text{th}}}{T_1} = \frac{-Q}{T_1} = \frac{-\Delta H}{T_1} = \frac{-n c_p (T_1 - T_0)}{T_1} = n c_p \frac{T_0 - T_1}{T_1}$
 (Annotations: voir polycopié: réservoirs; P_{const} ; GP)

3 L'entropie est extensive: $\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{gaz}} + \Delta S_{\text{Th}} = n c_p \left[\frac{T_0 - T_1}{T_1} + \ln \frac{T_1}{T_0} \right]$

Si on pose $x = \frac{T_0}{T_1}$, on a: $\Delta S_{\text{tot}} = n c_p [x - 1 - \ln x] = f(x)$

or $f'(x) = 1 - \frac{1}{x} \rightarrow$ extremum en $x=1$ avec $f(1)=0$

De plus $\forall x > 1, f'(x) > 0$; $\forall x < 1, f'(x) < 0$



Détente de Joule

Détente de Joule

1 Gaz parfait: $\Delta S = n c_p \ln \frac{T_f}{T_i} - n R \ln \frac{P_f}{P_i}$ (voir cours) $\rightarrow \Delta S = n R \ln \frac{P_i}{P_f} = 2 \times 8,31 \times \ln 2 = 11,5 \text{ JK}^{-1}$
 (Annotations: zéro si: isotherme)

2 Transformation réversible $\rightarrow dS = dS_e = \frac{\delta Q}{T_s}$. Adiabatique $\rightarrow \delta Q = 0 \rightarrow dS = 0$: isentropique
 Pendant cette transformation, la température passe à $T_{\text{inter}} = T_i \left(\frac{P_f}{P_i} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$ (cf loi de Laplace)
 (Annotations: $P_{\text{inter}} = P_f$ car 2ème transfo = isobare; $\ln x^a = a \ln x$)

Echauffement isobare: $\Delta S = n c_p \ln \left(\frac{T_f}{T_{\text{inter}}} \right) - n R \ln \left(\frac{P_f}{P_{\text{inter}}} \right) = n c_p \ln \frac{T_i}{T_{\text{inter}}} = \frac{n R \gamma}{\gamma-1} \ln \left(\frac{P_i}{P_f} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = n R \ln \left(\frac{P_i}{P_f} \right) = 11,5 \text{ JK}^{-1}$
 (Annotations: cours; $T_i = T_f$)

La variation totale d'entropie est bien indépendante du chemin suivi entre l'état i et l'état f.

Glace fondante

Glace fondante

1/ La pression étant constante, on utilise : $dS = \frac{dH - VdP}{T} \xrightarrow{\text{Press}} \frac{dH}{T}$

La température de fusion T_f étant constante ($T_f = 0^\circ\text{C} = 273\text{K}$ à l'atmosphérique), on peut écrire

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T_f} = \frac{\Delta_f H}{T_f} = \frac{m \times \Delta_f h}{T_f} = \frac{0,2 \times 334 \times 10^3}{273} = 245 \text{ J.K}^{-1}$$

2/ A pression constante $Q = \Delta H$ or H est une fonction d'état, donc ΔH a la même valeur si la transformation est irréversible $\rightarrow$ idem pour Q : $Q_{\text{réelle}} = Q_{\text{rév}}$

$$S_e = \int_i^f \frac{\delta Q}{T_{\text{source}}} = \frac{1}{T_0} \int_i^f \delta Q = \frac{Q}{T_0} = \frac{m \times \Delta_f h}{T_0} = \frac{0,2 \times 334 \times 10^3}{293} = 228 \text{ J.K}^{-1}$$

$\hookrightarrow T_0 \text{ (constante)}$

3/ $S_c = \Delta S - S_e = 19,5 \text{ J.K}^{-1}$ (on vérifie bien que $S_c > 0$ comme il se doit)

Refroidissement dans un thermostat

$$1. \Delta S_{\text{solide}} = \int mc \frac{dT}{T} = mc \ln \frac{T_e}{T_0}.$$

$$2. \Delta S_{\text{source}} = \frac{-Q_{\text{solide}}}{T_e} = mc \frac{(T_0 - T_e)}{T_e}.$$

3. Pour l'ensemble (système isolé) : $\Delta S_{\text{univers}} = S_{\text{créée}}$ or $\Delta S_{\text{univers}} = \Delta S_{\text{solide}} + \Delta S_{\text{source}}$

(l'entropie est extensive). Donc $S_{\text{créée}} = mc \ln \frac{T_e}{T_0} + mc \frac{(T_0 - T_e)}{T_e}.$

4. Avec $T_e = T_0(1 + \varepsilon)$ on obtient $S_{\text{créée}} = mc(\varepsilon - \frac{\varepsilon^2}{2}) - mc(\varepsilon - \varepsilon^2) = mc \frac{\varepsilon^2}{2} > 0$ comme il

se doit. Au passage, on note qu'un écart de température qui est un infiniment petit d'ordre un (c'est-à-dire proportionnel à ε) conduit à une variation d'entropie qui est un infiniment petit d'ordre deux (c'est-à-dire proportionnel à ε^2 , donc beaucoup plus petit que ε). Ceci justifie *a posteriori* de pouvoir raisonner parfois sur des transformations réversibles qui nécessitent toutefois, pour se produire, des écarts de températures (très faibles) sans lesquels les échanges de chaleur ne pourraient pas se faire.

5. Application numérique : $\Delta S_{\text{solide}} = -10,26 \text{ J.K}^{-1}$, $\Delta S_{\text{lac}} = 11,5 \text{ J.K}^{-1}$,

$$\Delta S_{\text{tot}} = 1,235 \text{ J.K}^{-1}$$

Maximisation de l'entropie sous contrainte

$$1/ \quad dU = T dS - p dV \rightarrow dS = \frac{dU + p dV}{T}$$

$$S = f(U, V) \rightarrow dS = \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V}_{\frac{1}{T}} dU + \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U}_{\frac{p}{T}} dV$$

2/ Lors de toute évolution spontanée du récipient (système isolé), on sait que $\Delta S = S_c > 0$ ($S \uparrow$) donc si le système n'évolue plus, S est maximale.

On sait que $U = U_1 + U_2 = \text{const}$ car $Q=0$ (isolant thermique) et $W=0$ (récipient rigide)

Mais U_1 et U_2 sont deux paramètres ("internes") libres de varier.

$$S_{\text{maximale}} \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial U_1}\right)_{V_1} = 0 = \left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1}\right)_{V_1} + \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_1}\right)_{V_2}$$

$$\text{Or } \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_1}\right)_{V_2} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2}\right)_{V_2} \times \left(\frac{\partial U_2}{\partial U_1}\right)_{V_2} = -\left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2}\right)_{V_2}$$

$\rightarrow = -1 \text{ car } U_2 = U - U_1 \rightarrow \text{const}$

$$\text{donc à l'équilibre } \frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2} \text{ soit } \underline{T_1 = T_2}$$

$$3/ \quad \text{De même à l'équilibre } \left(\frac{\partial S}{\partial V_1}\right)_U = 0 = \left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1}\right)_U - \left(\frac{\partial S_2}{\partial V_2}\right)_U \text{ d'où } \underline{\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2} \rightarrow p_1 = p_2}$$

Relation de Clapeyron et Gaz de Van der Waals

Clapeyron

$$1 \quad F \stackrel{\Delta}{=} U - TS \rightarrow dF = dU - TdS - SdT = -p dV - SdT$$

Maxwell $\left(\frac{\partial(-p)}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial(-S)}{\partial V}\right)_T$ ou $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$

$$2 \quad U = f(T, V) \rightarrow dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

$$dU = \delta Q_{rev} + \delta W_{rev} \quad \text{d'où} \quad \delta Q_{rev} = dU + p dV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV$$

$$3 \quad \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \stackrel{\Delta}{=} C_V \quad \text{capacité thermique à volume constant}$$

$$4 \quad dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \frac{C_V}{T} dT + \frac{\ell}{T} dV \rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{\ell}{T} \quad \left. \begin{array}{l} \text{question 1 : } \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \end{array} \right\} \rightarrow \ell = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

$$5 \quad P = \frac{nRT}{V-nb} - \frac{an^2}{V^2} \rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V-nb} \rightarrow \ell = \frac{nRT}{V-nb} = P + \frac{an^2}{V^2}$$

$$6 \quad \delta Q_{rev} = C_V dT + \ell dV \rightarrow dU = C_V dT + (\ell - P) dV = C_V dT + \frac{an^2}{V^2} dV$$

$$\Delta U = \int_i^f dU = C_V (T_f - T_i) + an^2 \left(\frac{1}{V_i} - \frac{1}{V_f} \right)$$

$$7 \quad \text{Détente : } V_f > V_i \text{ donc } \frac{1}{V_i} - \frac{1}{V_f} > 0, \text{ et } \Delta U_{op} = C_V (T_f - T_i) : (a=0 \text{ pour un GP})$$

donc $\Delta U_{vdw} > \Delta U_{op}$. Interprétation : pour éloigner les molécules les unes des autres, il faut apporter davantage d'énergie s'il existe des interactions attractives à distance.

$$8 \quad \text{Dans une détente de Joule, } W=0 \text{ (cf } P_{vide}=0) \text{ et } Q=0 \text{ (transformation rapide)}$$

donc $\Delta U = 0 = C_V (T_f - T_i) + an^2 \left(\frac{1}{V_i} - \frac{1}{V_f} \right)$ ou $T_f - T_i = \frac{an^2}{C_V} \left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_i} \right) < 0$

→ la température diminue.