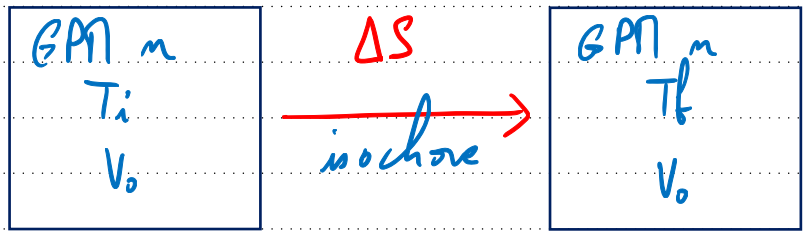
TLB$_{\text{MtE}}$ 1 Entropie

Calculer la variation d'entropie entre un état initial ($T_i = 50$ °C) et un état final ($T_f = 100$ °C) pour une transformation d'une mole de gaz parfait monoatomique :

1. si la transformation est isochore ;

2. si la transformation est isobare.

1



L'entropie est une fonction d'état. Sa variation ne dépend que des paramètres d'état à l'EI et à l'EF.

On reprend l'expression de la fonction entropie en variables (T, V)

$$S(T_f, V_0) = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln\left(\frac{T_f \cancel{V_0^{\gamma-1}}}{T_i \cancel{V_0^{\gamma-1}}}\right) + S(T_i, V_0)$$

isochore

$$\boxed{\Delta S = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right)}$$ avec $\gamma = \frac{5}{3}$ pour un GPM

AN = ⚠ il faut exprimer les températures en K.

$$\Delta S = \frac{8,3}{2/3} \ln\left(\frac{373}{323}\right)$$

$\frac{373}{323} = 1,15$

et $\ln(1+x) \simeq x$

$\Delta S = 12,5 \times 0,15$ $\quad$ $\underline{\Delta S = 1,8 \text{ J/K}}$

②

$$\boxed{\begin{array}{c}\text{GPM } n \\ T_i \\ P_0\end{array}} \xrightarrow[\text{isochore}]{\Delta S} \boxed{\begin{array}{c}\text{GPM } n \\ T_f \\ P_0\end{array}}$$

Comme précédemment, mais on exprime maintenant $S(T, P)$.

$$\Delta S = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln\left(\frac{T_f^{\gamma} \cancel{P_0^{1-\gamma}}}{T_i^{\gamma} \cancel{P_0^{1-\gamma}}}\right) = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln\left(\frac{T_f^{\gamma}}{T_i^{\gamma}}\right)$$

isobare

$$\boxed{\Delta S = \frac{nR\gamma}{\gamma - 1} \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right)}$$

AN : $\Delta S = \dfrac{8{,}3 \times 5/3}{2/3} \ln\left(\underbrace{\dfrac{373}{323}}_{1{,}15}\right) \simeq 0{,}15$

en réalité $< 0{,}15$

$\Delta S \simeq 22 \times 0{,}15$ $\qquad$ $\underline{\Delta S = 3 \text{ J/K}}$

TLB$_{\text{MtE}}$ 2 Casserole

Une casserole de capacité thermique négligeable contient une masse m d'eau dont la capacité thermique massique est notée c. La température initiale est notée T_0. On dépose cette casserole sur une très grande pierre préalablement chauffée par un feu de bois et dont la température est $T_1 < 373$ K. On attend assez longtemps pour qu'un nouvel état d'équilibre thermodynamique s'établisse.

1. Quelles hypothèses peut-on faire sur l'évolution de la température de la pierre. Quelle rôle joue-t-elle ?

2. Calculer la variation d'entropie de la masse d'eau.

3. Calculer l'entropie échangée par la masse d'eau. En déduire l'entropie créée. Montrer que quelle que soit la température T_0 (différente de T_1), la transformation sera toujours irréversible.

① La pierre étant très grande, on suppose que sa capacité thermique sera très grande devant celle de la masse d'eau :

$C_{pierre} \gg mc$.

Ainsi, on pourra considérer $T_{pierre} \simeq cste = T_1$

La pierre joue le rôle d'un thermostat.

② Variation d'entropie de l'eau =

phase condensée :
Entropie = fonction d'état $\Big\}$ $\boxed{\Delta S = mc \ln\left(\frac{T_1}{T_0}\right)}$

③ Entropie échangée = $S_e = \int \frac{\delta Q}{T_S}$ (2e ppe)

$T_S = T_1$

Ici l'eau est en contact thermique avec la pierre à la température $T_1 = cste$.

Ainsi : $S_e \overset{T_1 = cste}{=} \frac{1}{T_1} \int \delta Q = \frac{Q}{T_1}$

On doit alors exprimer Q, transfert thermique reçu de la part de la pierre par la masse d'eau.

La transformation se fait à pression atmosphérique donc sous pression extérieure constante.
De plus la masse d'eau m est en équilibre mécanique à l'EI et à l'EF.

On applique le 1er ppe en Enthalpie à la masse d'eau m :

$\Delta H = Q$ de plus comme l'eau est une phase condensée.

$\Delta H = mc(T_1 - T_0)$ d'où $\boxed{Q = mc(T_1 - T_0)}$

$$\boxed{S_e = mc\,\frac{T_1 - T_0}{T_1}}$$

* <u>Entropie créée</u> : 2e ppe de la thermo à la masse d'eau

$$\Delta S = S_e + S_c$$

$S_c = \Delta S - S_e$ $\boxed{S_c = mc\ln\left(\frac{T_1}{T_0}\right) - mc\,\frac{T_1 - T_0}{T_1}}$

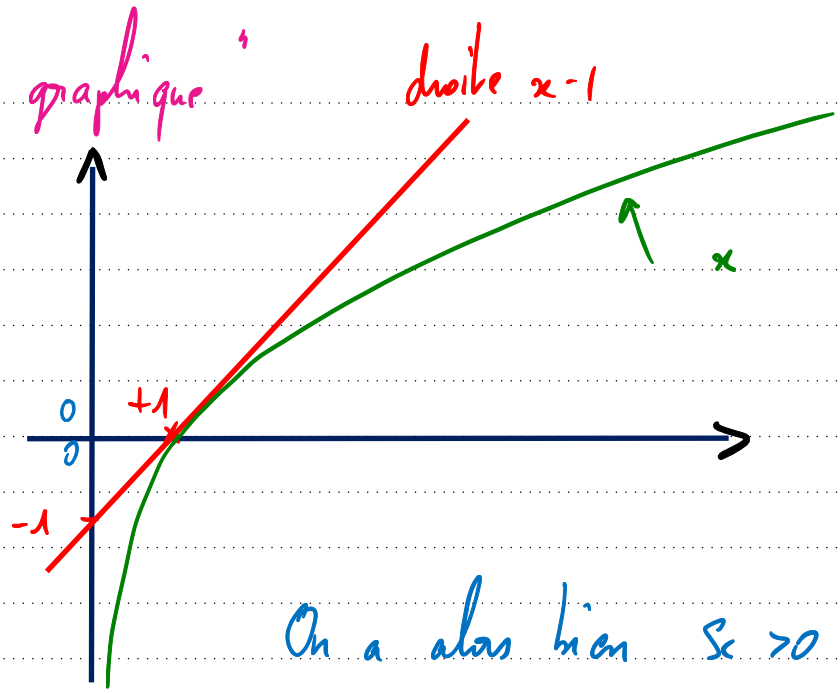
On doit maintenant démontrer que $\forall T_0 \neq T_1$ $S_c > 0$.

On pose $x = \frac{T_0}{T_1}$ $S_c = mc\left(\ln\left(\frac{1}{x}\right) - (1 - x)\right)$

$$S_c = mc\left(\underbrace{(x-1) - \ln(x)}\right)$$

On doit montrer que $\forall x > 0$ cette fonction sera positive (ou nulle).

→ soit "étude graphique"



On a alors bien $S_c > 0$ si $T_1 \neq T_0$

→ soit étude de fonction : $f'(x) = 1 - \frac{1}{x}$

$f'(1) = 0$

	0		1		$+\infty$
f'		+	0	−	
f		↗	0	↘	

Même conclusion, $\forall T_0 \neq T_1$ $\boxed{S_c > 0}$.

La transformation sera toujours irréversible.

L'irréversibilité vient de la non homogénéité en température à l'EI.

TLB$_{\text{MtE}}$ 3 Entropie d'un gaz en variables P, V

1. Exprimer la fonction d'état entropie du gaz parfait en fonction des variables P, V à une constante près.

2. En déduire la variation d'entropie d'une mole de gaz parfait lorsqu'elle subit :

- une transformation adiabatique réversible,
- une transformation isotherme de $P_0 = 1$ bar, $V_0 = 22,4$ L à $P_1 = 5$ bar.

① Voir cours $\Delta S = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln\left(\frac{PV^\gamma}{P_0 V_0^\gamma}\right)$

② Transformation adiabatique réversible

2e pe de la thermo à $\Sigma = \{n \text{ mol de GP}\}$

$\Delta S = S_e + S_c$

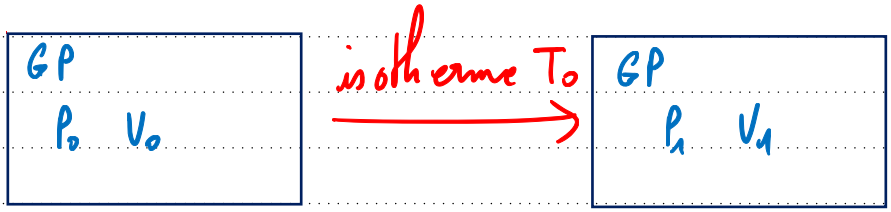
$S_c = 0$ car transf. réversible

$S_e = 0$ car transf. adiabatique.

$\boxed{\Delta S = 0}$ On retrouve la loi de Laplace

$\boxed{PV^\gamma = \text{cte}}$ GP + adiab. rév + γ = cte.

③ Transformation isotherme



GP : $P_0 V_0 = nRT_0 = P_1 V_1$ d'où $\boxed{\frac{V_1}{V_0} = \frac{P_0}{P_1}}$

$\Delta S = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln\left(\frac{P_1 V_1^\gamma}{P_0 V_0^\gamma}\right)$ on doit éliminer V_1.

$$\Delta S = \frac{nR}{\gamma-1} \ln\left(\frac{P_1}{P_0} \times \left(\frac{P_0}{P_1}\right)^{\gamma}\right) = \frac{nR}{\gamma-1} \ln\left(\frac{P_1}{P_0}\right)^{1-\gamma}$$

On retrouve l'expression de ΔS en variables (T, P) avec T = cte.

$$\boxed{\Delta S = nR \ln\left(\frac{P_0}{P_1}\right)}$$

si $P_1 > P_0$ à T = cte

alors $\Delta S < 0$ diminution du désordre.

$$\Delta S = 8{,}3 \times \ln(5)$$

$$\underline{\Delta S = -13 \text{ J/K}}$$

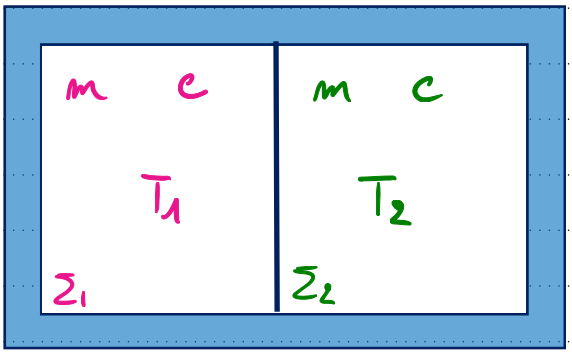
TLB$_{\text{MtE}}$ 4 Atteinte d'un équilibre thermique

Deux solides de même masse m, de même chaleur massique c supposée constante et de températures initiales T_1 et T_2 respectivement sont placés dans une enceinte adiabatique, où ils sont mis en contact et évoluent à pression extérieure constante.

1. Calculer la température finale T_f correspondant à l'équilibre.

2. Déterminer la variation d'entropie ΔS de l'ensemble. Quel est le signe de ΔS ?

Etat initial :



① Température finale T_f : à l'EF, il y a équilibre thermique.

On exprime la variation d'enthalpie du solide 1 (Σ_1) et du solide 2 (Σ_2) phases condensées :

$$\boxed{\Delta H_1 = mc\,(T_f - T_1)}$$

$$\boxed{\Delta H_2 = mc\,(T_f - T_2)}$$

Par additivité de l'enthalpie, pour le système $(\Sigma) = \{\Sigma_1, \Sigma_2\}$

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 \qquad \Delta H = mc\,(T_f - T_1) + mc\,(T_f - T_2).$$

On applique le 1er principe de la thermo à (Σ) pour la transformation monobare avec équilibre méca à l'EI et à l'EF :

$\boxed{\Delta H = Q}$ ici (Σ) est calorifugé $Q = 0$

d'où $\Delta H = 0$. On peut en déduire T_f.

$$\cancel{mc}(T_f - T_1) + \cancel{mc}(T_f - T_2) = 0$$

$$2T_f = T_1 + T_2$$

$$\boxed{T_f = \frac{T_1 + T_2}{2}}$$

Les 2 solides étant identiques, on trouve pour T_f la valeur moyenne.

② Variation d'entropie de (Σ) :

phases condensées : $\Delta S_1 = mc \ln\left(\frac{T_f}{T_1}\right)$ $\quad \Delta S_2 = mc \ln\left(\frac{T_f}{T_2}\right)$

Par additivité pour (Σ) : $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$

$$\Delta S = mc \ln\left(\frac{T_f}{T_1}\right) + mc \ln\left(\frac{T_f}{T_2}\right) = mc \ln\left(\frac{T_f^2}{T_1 T_2}\right)$$

$$\Delta S = mc \ln\left(\frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1T_2}\right)$$

or on peut remarquer que $(T_1 + T_2)^2 = T_1^2 + T_2^2 + 2T_1T_2$

$$(T_1 + T_2)^2 = \underbrace{T_1^2 + T_2^2 - 2T_1T_2}_{(T_1 - T_2)^2} + \underbrace{4T_1T_2}_{= 4T_1T_2 - 2T_1T_2}$$

d'où $\Delta S = mc \ln\left(\frac{(T_1 - T_2)^2}{4T_1T_2} + \underbrace{\frac{4T_1T_2}{4T_1T_2}}_{=1}\right)$

$$\Delta S = mc \ln\left(1 + \underbrace{\frac{(T_1 - T_2)^2}{4T_1T_2}}_{> 0 \text{ si } T_1 \neq T_2}\right)$$

$\forall T_1 \neq T_2 \qquad \boxed{\Delta S > 0}$

Ce résultat était prévisible.

En effet (Σ) est un système formé et calorifugé.

En appliquant le 2e ppe de la thermo :

$$\Delta S = S_e + S_c$$

$= 0$ car calorifugé

Ainsi $\boxed{\Delta S = S_c > 0}$ si $T_1 \neq T_2$ la transformation sera bien irréversible.