

UE22 – Thermodynamique

Vincent Le Chenadec

2020 – 2021 (2S)

Exemples de calculs de variation d'entropie

Transformations réversibles

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + \delta S^c$$

Transformation adiabatique réversible

Pour une transformation *adiabatique*, on a $\delta Q = 0$.

Si de plus cette transformation est *réversible*, $\delta S^c = 0$ et on a :

$$dS = 0.$$

On dit alors que la transformation adiabatique réversible est *isentropique*.

Transformation faisant intervenir un thermostat

Un *thermostat* est un système qui sera toujours en équilibre interne à une température constante T_0 .

Pour un tel système, toute transformation sera toujours *réversible* et donc sa variation d'entropie ΔS_0 ne sera dûe qu'aux échanges :

$$\Delta S_0 = \frac{Q_0}{T_0} \quad \text{BIAN ENTROPIQUE DU THERMOSTAT}$$

en appelant Q_0 la chaleur reçue par le thermostat au cours de la transformation.

$$\Delta S = \underbrace{\int \frac{\delta Q}{T}}_{= S^r} + \underbrace{S^c}_{= 0 \text{ (Q.S.)}} = \frac{1}{T_0} \underbrace{\int \delta Q}_{= Q_0} = \frac{Q_0}{T_0}$$

Transformation d'un gaz parfait

Pour calculer la variation d'entropie d'un gaz parfait entre deux états au cours d'une *transformation réelle* (donc irréversible), il suffit d'imaginer une transformation réversible entre ces deux états.

L'entropie étant une fonction d'état, sa variation au cours d'une transformation *ne dépend que des états initial et final, et non du chemin suivi.*

On aura donc entre deux états infiniment proches (réversible)

$$\left(dS = \underbrace{\delta S^r}_{= \frac{\delta Q}{T}} + \underbrace{\delta S^c}_{= 0} \right) \quad dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU - \delta W}{T} = \frac{C_V dT + p dV}{T}$$

1^{er} principe 1^{re} loi de Joule

soit encore ($C_V = n\bar{c}_V$ et $pV = nRT$)

$$dS = n\bar{c}_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}.$$

En intégrant entre les états initial et final, on obtient

$$P_i V_i = nRT_i$$
$$P_f V_f = nRT_f$$

$$\Delta S = n\bar{c}_V \ln \frac{T_f}{T_i} + nR \ln \frac{V_f}{V_i}.$$

En utilisant la loi des gaz parfaits et la relation de Mayer, on obtient

$$\Delta S = n\bar{c}_p \ln \frac{T_f}{T_i} - nR \ln \frac{p_f}{p_i}$$

$$C_p = C_v + nR$$
$$\bar{c}_p = \bar{c}_v + R$$

et

$$\Delta S = n\bar{c}_V \ln \frac{p_f}{p_i} + n\bar{c}_p \ln \frac{V_f}{V_i}.$$

Calculs d'entropie lors de phénomènes irréversibles

Méthode générale de calcul

$$(\Delta S = S' + S^c)$$

On calcule l'entropie créée par la différence

$$S^c = \Delta S - S^r.$$

Comme l'entropie est une fonction d'état, sa variation ΔS entre les états initial et final ne dépend pas du chemin suivi.

On peut donc l'évaluer le long d'un chemin réversible (le plus commode pour les calculs), pourvu que les états initial et final soient les mêmes.

On peut également obtenir le sens d'une transformation par le calcul de S^c : on choisit arbitrairement un sens d'évolution et on calcule S^c . Si le résultat obtenu est négatif, cela signifie que le sens originel est le mauvais !

Entropie de mélange

On considère deux gaz parfaits diatomiques différents à la même température et occupant initialement deux compartiments (1 et 2) de même volume dans un réservoir isolé.

Les nombres de moles de gaz sont donc identiques.

L'expérience consiste à enlever la cloison et à atteindre le nouvel état d'équilibre.

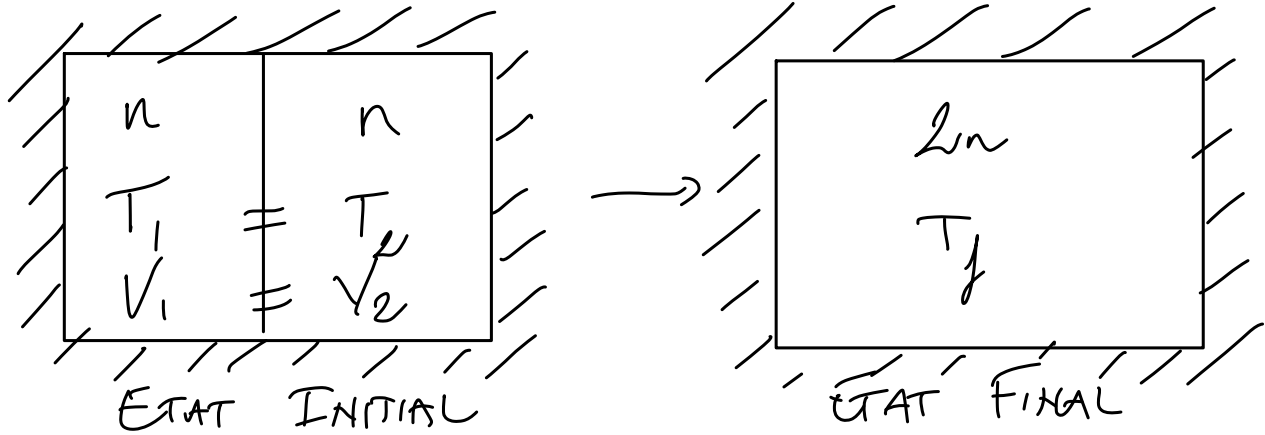
Le premier principe s'écrit

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2$$

avec

$$\Delta U_1 = nc_V (T_f - T_i) = \Delta U_2.$$

$$(T_1 = T_2)$$



HYPOTHÈSES : $T_1 = T_1 = T_2$

$$V_1 = V_1 = V_2 \quad \Rightarrow \quad V_f = V_1 + V_2 = 2V_1$$

On en déduit

$$T_f = T_i$$

et donc

$$\Delta U_1 = \Delta U_2 = 0. \quad \text{soit } \Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = 0$$

Le bilan entropique s'écrit quand à lui

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = S^c \geq 0. \quad (S^r = 0)$$

D'après l'une des relations établies précédemment pour les gaz parfaits :

$$\Delta S_1 = nR \ln \frac{V_f}{V_i} = nR \ln 2 = \Delta S_2. \\ (\overline{T_i = T_f})$$

D'où

$$\Delta S = S^c = 2nR \ln 2.$$

La variation d'entropie est bien positive, et correspond au caractère irréversible du mélange des deux gaz.

Réchauffement ou refroidissement d'une masse d'eau

On fait varier la température d'une masse m d'eau de T_i à T_f en mettant cette eau en contact thermique avec un réservoir à la température T_0 .

$$= S_{rev}^c = 0 \Rightarrow \Delta S = S_{rev}^r + 0 = \int \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

ETAPE 1

En imaginant un chemin réversible entre les états initial et final, on a (si on néglige la variation de volume) :

DS

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T} = \int mc \frac{dT}{T} = mc \ln \frac{T_f}{T_i}$$

($c_v \approx c_p$
pour les
phases
condensées)

L'entropie reçue par l'eau de la source qui fournit la chaleur à la température T_0 vaut :

ETAPE 2

$$S^r = \int \frac{\delta Q}{T_0} = \frac{Q}{T_0} = \frac{mc (T_f - T_i)}{T_0}$$

S^r

$$\Delta S_{res} = -S^r + 0 = \int -\frac{\delta Q}{T_0} = -\frac{Q}{T_0}$$

L'entropie créée S^c est donc :

$$S^c = \Delta S - S^r = mc^{(m)} \left(\ln \frac{T_f}{T_i} - \frac{T_f - T_i}{T_0} \right).$$

L'étude de la fonction

$$F: x \mapsto \ln x - x$$

avec $x = T/T_0$ montre que

$$S^c = mc^{(m)} (F(x_f) - F(x_i)) \geq 0.$$

F est en effet **croissante** lorsque $x \leq 1$, ce qui correspond au réchauffement

$$T_i \leq T_f \leq T_0$$

soit encore

$$x_i \leq x_f \leq 1$$

et donc $F(x_f) - F(x_i) \geq 0$.

$$S^c = \Delta S - S^r = mc \left[\ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) - \frac{T_f - T_i}{T_0} \right]$$

$$x_f \equiv \frac{T_f}{T_0}$$

$$x_i \equiv \frac{T_i}{T_0}$$

$$= mc \left[\ln \left(\frac{T_f}{T_0} \times \frac{T_0}{T_i} \right) - \frac{T_f}{T_0} + \frac{T_i}{T_0} \right]$$

$$= mc \left\{ \ln \left(\frac{T_f}{T_0} \right) - \frac{T_f}{T_0} - \left[\ln \left(\frac{T_i}{T_0} \right) - \frac{T_i}{T_0} \right] \right\}$$

$\equiv x_f$ $\equiv x_f$ $\equiv x_i$ $\equiv x_i$

$$F: x \mapsto \ln x - x$$

$$= mc \left[\ln x_f - x_f - \left(\ln x_i - x_i \right) \right]$$

$$= mc \left[F(x_f) - F(x_i) \right]$$

ETUDE DES VARIATIONS DE F :

$$F: x \mapsto \ln x - x$$

$$F': x \mapsto \frac{1}{x} - 1$$

	0	1	$+\infty$
F'	+	0	-
F	$-\infty$	-1	$-\infty$

F est strictement croissante sur l'intervalle $]0, 1[$,
strictement décroissante sur l'intervalle $]1, +\infty[$.

Rechauffement

$$T_i \leq T_f \leq T_0$$

(Composé par F
qui est croissante)

$$\Leftrightarrow \alpha_i \leq \alpha_f \leq 1$$

$$\Rightarrow F(\alpha_i) \leq F(\alpha_f)$$

$$\Rightarrow 0 \leq \underbrace{F(\alpha_f) - F(\alpha_i)}_{= \frac{S^c}{mc}}$$

On trouve enfin :

$$\frac{S^c}{mc} \geq 0$$

$$\Rightarrow S^c \geq 0$$

Refrigidissement

$$T_0 \leq T_f \leq T_i$$

$$\Rightarrow 1 \leq x_f \leq x_i$$

Sur l'intervalle $[1, +\infty[$, F est décroissante ;

$$\Rightarrow F(x_f) \geq F(x_i)$$

$$\Rightarrow \underbrace{F(x_f) - F(x_i)}_{= \underline{S^c}_{mc}} \geq 0$$

On a donc démontré que :

$$S^c \geq 0.$$

L'entropie créée S^c est donc :

$$S^c = \Delta S - S^r = mc^{(m)} \left(\ln \frac{T_f}{T_i} - \frac{T_f - T_i}{T_0} \right).$$

L'étude de la fonction

$$F: x \mapsto \ln x - x$$

avec $x = T/T_0$ montre que

$$S^c = mc^{(m)} (F(x_f) - F(x_i)) \geq 0.$$

De plus F **décroissante** lorsque $x \geq 1$, ce qui correspond au refroidissement

$$T_0 \leq T_f \leq T_i$$

soit encore

$$1 \leq x_f \leq x_i$$

et donc $F(x_f) - F(x_i) \geq 0$ dans ce cas aussi.