

TD 1

Rappel :  $\delta W = -P_{\text{ext}} dV$

Par une transformation quasi-statique :  $P_{\text{ext}} = P$

$$\delta W_{\text{qs}} = -P dV \quad (\text{I})$$

$$\delta Q = \begin{cases} C_p dT & \text{isobare} \\ C_v dT & \text{isochore} \end{cases} \quad \text{(aussi Q.S.)}$$

On aimerait bien avoir une formule similaire à l'équation (I) pour une transformation réversible :

$$\delta Q_{\text{rev}} = ( ) d( )$$

Par la suite, on va avoir besoin d'une nouvelle variable, que on va appeler l'entropie, et que on note :  $S$ .

On pourra alors écrire :  $\delta Q_{\text{rev}} = T dS \quad (\text{II})$   
 ( $S$  s'exprime en  $[J]/[K]$ )

la formule (II) se généralise au cas irréversible  
également.

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} \quad (\text{IIbis})$$

la formule (IIbis) se généralise par forme  
le second principe de la thermodynamique.

$$dS = \delta S^r + \delta S^c$$

avec •  $\delta S^r = \frac{\delta Q}{T}$  entropie échangée

•  $\delta S^c \begin{cases} = 0 & \text{transformation réversible} \\ > 0 & \text{transformation irréversible} \end{cases}$   
entropie créée

## EXERCICE 1

① Exprimer la variation élémentaire d'entropie d'un gaz parfait en fonction des variables indépendantes  $T$  et  $V$

Considérons une transformation réversible le second principe s'énonce :

$$dS = \underbrace{\delta S_{\text{rev}}^r} + \underbrace{\delta S_{\text{rev}}^c}_{=0}$$

$$= \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$$

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$$

Or le premier principe s'écrit :

$$dU = \delta Q + \delta W$$

En particulier lorsque la transformation est réversible (donc Q.S)

$$\delta W = \delta W_{\text{QS}} = -PdV$$

On peut alors isoler  $\delta Q = \delta Q_{\text{rev}}$  :

$$\delta Q = dU - \delta W$$

$$\delta Q_{\text{rev}} = dU - \delta W_{\text{QS}}$$

$$\delta Q_{\text{rev}} = dU + PdV \quad (\text{III})$$

Notre système est constitué d'un gaz parfait qui suit donc les lois de Joule :

$$\boxed{dU = C_v dT} \quad (\text{IV}) \quad (1^{\text{ère}} \text{ loi})$$

$$dH = C_p dT \quad (2^{\text{ème}} \text{ loi})$$

$$\left( C_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v ; C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \right)$$

On peut substituer l'équation (IV) dans (III):

$$\boxed{\delta Q_{\text{rev}} = C_v dT + PdV} \quad (\text{V})$$

On substitue (V) dans :

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$$

pour trouver :

$$\boxed{dS = C_v \frac{dT}{T} + \frac{P}{T} dV} \quad (\text{VI})$$

Enfin, la loi d'état des EP. s'exprime :

$$PV = nRT$$

$R = \frac{dH}{dT} = k_B$   
 $= 8,314 \text{ J/mol/K}$

Annotations:  
[Pa] → P  
[m<sup>3</sup>] → V  
[mol] → n  
[K] → T

$$\Leftrightarrow \frac{P}{T} = \frac{nR}{V} \quad (\text{VII})$$

En substituant (VII) dans (VI) on trouve :

$$dS = C_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} \quad (\text{VIII})$$

$C_v$  et  $C_p$  peuvent s'exprimer en fonction de :

- $nR$ ,
- $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$  (coefficient adiabatique)

En effet, la relation de Mayer s'écrit pour un gaz parfait :

$$C_p - C_v = nR$$

$$\begin{cases} \frac{C_p}{C_v} = \gamma \\ C_p - C_v = nR \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} C_p = \gamma C_v \\ \gamma C_v - C_v = nR \end{cases}$$

$$\Leftrightarrow \begin{cases} C_p = \gamma C_v \\ (\gamma - 1)C_v = nR \end{cases}$$

$\Leftrightarrow$ 

$$\begin{cases} C_p = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1} \\ C_v = \frac{nR}{\gamma - 1} \end{cases}$$

Soit la fonction  $f: (P, V, T) \mapsto PV - nRT$

Calculez la différentielle de  $f$ .

$$df(P, V, T) = \left( \frac{\partial f}{\partial P} \right)_{V, T} dP + \left( \frac{\partial f}{\partial V} \right)_{P, T} dV + \left( \frac{\partial f}{\partial T} \right)_{P, V} dT$$

$$\left( \frac{\partial f}{\partial P} \right)_{V, T} = V$$

$$\left( \frac{\partial f}{\partial V} \right)_{P, T} = P$$

$$\left( \frac{\partial f}{\partial T} \right)_{P, V} = -nR$$

On trouve enfin :

$$df = V dP + P dV - nR dT$$

Or pour un gaz parfait :  $f(P, V, T) = 0$

En effet :  $PV = nRT$

$$\Leftrightarrow \underbrace{PV - nRT}_{= f(P, V, T)} = 0$$

Donc  $df = 0$  (pour un G.P.) :

$$\Rightarrow V dp + P dV - nR dT = 0$$

$$\Rightarrow V dp + P dV = nR dT$$

$$\Rightarrow \frac{V dp + P dV}{PV} = \frac{nR dT}{nRT}$$

(PV = nRT)

$$\Rightarrow \boxed{\frac{dp}{p} + \frac{dV}{V} = \frac{dT}{T}} \quad (\text{IX})$$

Reprenons de (VIII) :

$$\boxed{dS(T, V) = C_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}} \quad (\text{VIII})$$

En utilisant (IX) :

$$\begin{aligned}
 dS &= C_v \left( \frac{dP}{P} + \frac{dV}{V} \right) + nR \frac{dV}{V} \\
 &= C_v \frac{dP}{P} + \underbrace{(C_v + nR)}_{\text{MAYER : } C_p} \frac{dV}{V}
 \end{aligned}$$

$$dS(P, V) = C_v \frac{dP}{P} + C_p \frac{dV}{V} \quad (\text{VIII bis})$$

De plus, (IX) donne aussi :

$$\frac{dV}{V} = \frac{dT}{T} - \frac{dP}{P} \quad (\text{IX bis})$$

ce qui, une fois substitué dans (VIII), donne

$$\begin{aligned}
 dS &= C_v \frac{dT}{T} + nR \left( \frac{dT}{T} - \frac{dP}{P} \right) \\
 &= \underbrace{(C_v + nR)}_{= C_p} \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P}
 \end{aligned}$$

$$dS(T, P) = C_p \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P} \quad (\text{VIII ter})$$



② À partir de

$$dS = C_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V},$$

déduire la variation d'entropie de  $n = 1$  mol de GP lorsque on triple simultanément la température

et le volume du gaz ( $T_0 \rightarrow 3T_0$ ,  $V_0 \rightarrow 3V_0$ )

Exprimer le résultat en fonction de  $R$  et  $\gamma$

( $C_v = \frac{nR}{\gamma-1}$ )

$$\Delta S = \int_{E-I}^{E-F} dS$$

$$= \int_{(T_0, V_0)}^{(3T_0, 3V_0)} \left[ C_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} \right]$$

$$= C_v \int_{T_0}^{3T_0} \frac{dT}{T} + nR \int_{V_0}^{3V_0} \frac{dV}{V}$$

$$= C_v \int_{T_0}^{3T_0} \frac{1}{T} dT + nR \int_{V_0}^{3V_0} \frac{1}{V} dV$$

$$= C_v [\ln T]_{T_0}^{3T_0} + nR [\ln V]_{V_0}^{3V_0}$$

$$= C_v [\ln(3T_0) - \ln(T_0)] + nR [\ln(3V_0) - \ln(V_0)]$$

$$= C_v \ln\left(\frac{3T_0}{T_0}\right) + nR \ln\left(\frac{3V_0}{V_0}\right)$$

$$= C_v \ln 3 + nR \ln 3$$

$$= (C_v + nR) \ln 3$$

$$= C_p \ln 3$$

$$\Delta S = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1} \ln 3$$