

THERMO 152

TD 2

RAPPEL

$$\delta W = -P_{ext} dV$$

Pour une transformation quasi-statique : $P_{ext} = P$

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

$$\delta Q = \begin{cases} C_v dT & \text{isochore} \\ C_p dT & \text{isobare} \end{cases}$$

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

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

Pour y parvenir, on a besoin d'une nouvelle variable qu'on va appeler l'ENTROPIE et qu'on va noter S .

$$\delta Q_{rev} = T dS \quad (II)$$

où S s'exprime en J/K

Cette formule (II) peut se généraliser au cas irréversible pour former un nouveau principe :

le second principe de la thermique

$$dS = \underbrace{\delta S^r}_{\text{entropie reçue}} + \underbrace{\delta S^c}_{\text{entropie créée}}$$

$$\bullet \quad \delta S^r = \frac{\delta Q}{T}$$

avec

$$\bullet \quad \delta S^c \begin{cases} = 0 & (\text{réversible}) \\ > 0 & (\text{irréversible}) \end{cases}$$

EXERCICE 1

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

On considère une transformation réversible : l'équation

(II) donne :

$$\boxed{dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}} \quad (\text{II bis})$$

On se concentre maintenant sur : δQ_{rev}

le premier principe s'écrit :

$$\begin{aligned}dU &= \delta Q + \delta W \\ &= \delta Q_{\text{rev}} + \underbrace{\delta W_{\text{QS}}}_{=-PdV}\end{aligned}$$

soit encore :

$$dU = \delta Q_{\text{rev}} - PdV$$

On peut isoler δQ_{rev} :

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

On sait de plus qu'un ~~gaz parfait~~ suit les deux lois de JOULE :

énergie interne \rightarrow

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

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

enthalpie
($H = U + PV$)

capacités calorifiques

$$\left(C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V ; C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \right)$$

On va substituer $C_V dT$ à dU (IV) dans

l'équation (III) :

$$\delta Q_{\text{rev}} = C_v dT + P dV \quad (\text{III bis})$$

On peut à présent diviser par T et utiliser l'équation (II bis) par travers :

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = C_v \frac{dT}{T} + \left(\frac{P}{T}\right) dV \quad (\text{IV})$$

On peut aussi utiliser l'équation d'état des gaz parfaits :

$$PV = nRT$$

$$\Rightarrow \frac{P}{T} = \frac{nR}{V}$$

$$\Leftrightarrow \left(\frac{P}{T}\right) = \frac{nR}{V} \quad (\text{VI})$$

On obtient donc en substituant (VI) dans (IV) :

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

$S(T, V)$

On aurait aussi pu demander la variation de S
en fonction de P et V , ou T et P
La clé de ces changements de variable est l'équation
d'état : $PV = nRT$

$$\left(\begin{array}{l} d(PV) = P dV + V dP \\ d(nRT) = nR dT \end{array} \right)$$

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

Écrivons la différentielle de f .

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

Appliquons :

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

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

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

On trouve enfin :

$$df = VdP + PdV - nRdT$$

Pourquoi travailler sur cette fonction ? Pour un gaz parfait :

$$PV = nRT$$

$$\Leftrightarrow PV - nRT = 0$$

$$\Leftrightarrow f(P, V, T) = 0$$

De plus, si $f(P, V, T) = 0$,

$$df(P, V, T) = 0$$

ca'd pour un gaz parfait :

$$VdP + PdV - nRdT = 0$$

$$\Leftrightarrow VdP + PdV = nRdT$$

En divisant par PV, on obtient :

$$\frac{\cancel{V}dP}{\cancel{P}V} + \frac{\cancel{P}dV}{\cancel{P}V} = \frac{nRdT}{PV} = \frac{\cancel{nR}dT}{\cancel{nR}T}$$

soit encore :

$$\frac{dp}{p} + \frac{dv}{v} = \frac{dT}{T}$$

(GP.)

Substituer cette équation dans (IVbis)

$$\begin{aligned} dS &= C_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dv}{v} \\ &= C_v \left(\frac{dp}{p} + \frac{dv}{v} \right) + nR \frac{dv}{v} \\ &= C_v \frac{dp}{p} + \underbrace{(C_v + nR)}_{\text{MAYER}} \frac{dv}{v} \end{aligned}$$

MAYER = C_p
GP

Rappel : pour un gaz parfait, $C_p - C_v = nR$ (relation de Mayer)

On obtient une deuxième formule

$$dS = C_v \frac{dp}{p} + C_p \frac{dv}{v} \quad (\text{Vter})$$

On avait aussi pu remplacer $\frac{dv}{v}$ dans (IVbis) par

$$\frac{dv}{v} = \frac{dT}{T} - \frac{dp}{p}$$

pour trouver

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

d'où
$$dS = C_p \frac{dT}{T} - nR \frac{dp}{p} \quad (\text{I}_{\text{quart}})$$

GAZ PARFAIT

\Rightarrow

$$\begin{aligned}
 dS &= C_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} & S(T, V) \\
 dS &= C_v \frac{dp}{p} + C_p \frac{dV}{V} & S(p, V) \\
 dS &= C_p \frac{dT}{T} - nR \frac{dp}{p} & S(T, p)
 \end{aligned}$$

(2) En déduire la variation d'entropie ΔS de $n = 1$ mol de gaz parfait lorsque on triple simultanément la température n.t. de et le volume initial ($T_0 \rightarrow 3T_0, V_0 \rightarrow 3V_0$)

$$\begin{aligned}
\Delta S &= \int_{E_i}^{E_f} dS \quad (\bar{V} \text{ bsr}) \\
&= \int_{E_i}^{E_f} \left(C_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} \right) \\
&= \int_{T_0}^{3T_0} C_v \frac{dT}{T} + \int_{V_0}^{3V_0} nR \frac{dV}{V} \\
&= C_v \int_{T_0}^{3T_0} \frac{1}{T} dT + nR \int_{V_0}^{3V_0} \frac{1}{V} dV \\
&= C_v [\ln T]_{T_0}^{3T_0} + nR [\ln V]_{V_0}^{3V_0} \\
&= C_v [\ln(3T_0) - \ln(T_0)] \\
&\quad + nR [\ln(3V_0) - \ln(V_0)] \\
&= C_v \ln\left(\frac{3T_0}{T_0}\right) + nR \ln\left(\frac{3V_0}{V_0}\right) \\
&= C_v \ln 3 + nR \ln 3 \\
&= (C_v + nR) \ln 3 \\
&\quad = C_p
\end{aligned}$$

$$\Delta S = C_p \ln 3$$

On se rappelle :

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

(relation de Mayer)
(définition du coefficient adiabatique)

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

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

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

On trouve enfin

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