

Second Principe

C1

contact thermique 1) on travaille à $P = \text{cte} \Rightarrow$ on utilise ΔH

$$\Delta H = Q_{P=\text{cte}} \quad (\text{pour le système } \{S_1 + S_2\})$$

$$\Leftrightarrow C_1(T_f - T_1) + C_2(T_f - T_2) = 0 \Rightarrow T_f = \frac{C_1 T_1 + C_2 T_2}{C_1 + C_2}$$

2) $C_2 = C_1 = C \Rightarrow T_f = \frac{T_1 + T_2}{2}$

$$\Delta S_1 = C \ln\left(\frac{T_f}{T_1}\right) \quad \Delta S_2 = C \ln\left(\frac{T_f}{T_2}\right), \quad \Delta S = C \ln\left(\frac{T_f^2}{T_1 T_2}\right) = C \ln\left(\frac{(T_1 + T_2)^2}{4 T_1 T_2}\right)$$

3) Avec $T_2 = T_1(1 + \varepsilon)$, $\Delta S = C \ln\left[\frac{T_1^2(2 + \varepsilon)^2}{4 T_1^2(1 + \varepsilon)}\right] = C \ln\left[\frac{(1 + \varepsilon/2)^2}{(1 + \varepsilon)}\right]$

$$\Delta S = C \ln\left(\frac{1 + \varepsilon + \varepsilon^2/4}{1 + \varepsilon}\right) = C \ln\left(1 + \frac{\varepsilon^2}{4(1 + \varepsilon)}\right) \underset{\varepsilon \rightarrow 0}{\sim} C \frac{\varepsilon^2}{4}$$

$\Rightarrow$ Si l'écart relatif de température est ∞^t petit du 1^{er} ordre, l'écart en entropie est du 2^e ordre $\Rightarrow \infty^t$ plus petit...
Le contact thermique est réversible.

C2 1) 1^{er} P appliqué à {gaz + enceinte} : $\Delta U = W + Q$

2) $U_{GP} = f(T) \Rightarrow \Delta U = 0 \Rightarrow \Delta T = 0$

3) On détermine d'abord l'état final :

$$\left| \begin{array}{l} V_f = 2V_0 \\ T_f = T_0 \end{array} \right| \xrightarrow{\text{li. gp}} nRT = \text{cte} = P_0 V_0 = P_f V_f \Rightarrow P_f = \frac{P_0}{2}$$

• Donc $\Delta S_{GP} = n_0 C_v \ln\left(\frac{T_f}{T_0}\right) + n_0 R \ln\left(\frac{V_f}{V_0}\right) = nR \ln 2$

• L'entropie d'échange vaut $S_e = \frac{Q}{T_{ext}} \stackrel{\text{synt. isolé}}{=} 0$

$$\Rightarrow S^c = \Delta S - S^e = nR \ln 2 > 0, \text{ détente irréversible.}$$

(Si le gaz occupe $2V_0$, spontanément il ne se regroupera pas dans V_0 !)

C3 1) Etat final : $\left| \begin{array}{l} T_f = T_0 \\ V_f = \frac{V_0}{\alpha} \end{array} \right| \xrightarrow{\text{li. gp}} P_f = \alpha P_0$

• Donc $\Delta S_{GP} = nR \ln\left(\frac{V_f}{V_0}\right) = nR \ln\left(\frac{1}{\alpha}\right) = -nR \ln(\alpha)$

• Pour calculer $S_e = \frac{Q}{T_0}$, il faut établir Q (1^{er} P) - température extérieure

$\Rightarrow$ 1^{er} P pour le gaz : $\Delta U = 0 = W + Q$

Donc $Q = -W = + \int P_{ext} dV \stackrel{\text{réversible}}{=} \int P dV = \int nRT_0 \frac{dV}{V} = nRT_0 \ln\left(\frac{V_f}{V_0}\right)$

$$\Rightarrow Q = nRT_0 \ln \frac{1}{\alpha} \Rightarrow S^e = \frac{Q}{T_0} = -nR \ln \alpha$$

Donc $S^c = \Delta S - S^e = 0$ (ouf, transfo bien réversible)

2) Etat final : inchangé $(T_0, \frac{V_0}{\alpha}, \alpha P_0)$

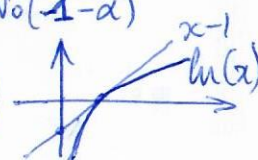
• ΔS inchangé $= -nR \ln \alpha$

• 1^{er} P pour le gaz $\Delta U = 0 = W + Q$

$$\Rightarrow Q = -W = + \int P_{ext} dV \stackrel{\text{monobare}}{=} P_{ext} \int dV = \alpha P_0 (V_f - V_0) = \alpha P_0 \left(\frac{V_0}{\alpha} - V_0\right) = P_0 V_0 (1 - \alpha)$$

Donc $S^e = \frac{Q}{T_0} = \frac{P_0 V_0 (1 - \alpha)}{T_0} = nR(1 - \alpha)$

D'où $S^c = \Delta S - S^e = nR((\alpha - 1) - \ln \alpha) \geq 0$ ($= 0$ pour $\alpha = 1$)



Second Principe

Entropie de mélange

$$1) \text{ Syst } \{ 2 \text{ gaz} \} : \Delta U = W + Q = 0 = n_1 c_1 (T_f - T_0) + n_2 c_2 (T_f - T_0) \\ \Rightarrow \boxed{T_f = T_0}$$

$$n_1 + n_2 = n_{\text{tot}} \Leftrightarrow \frac{P_1 V_0}{T_0} + \frac{P_2 V_0}{T_0} = \frac{P_f (2V_0)}{T_0} \Rightarrow \boxed{P_f = \frac{P_1 + P_2}{2}}$$

2) Variables T, V

$$\Delta S_1 = n_1 c_1 \ln\left(\frac{T_f}{T_0}\right) + n_1 R \ln\left(\frac{V_f}{V_0}\right) \\ \Delta S_2 = \dots + n_2 \dots \quad \Delta S = (n_1 + n_2) R \ln 2$$

Variables (T, P)

$$\Delta S_1 = n_1 c_1 \ln\left(\frac{T_f}{T_0}\right) - n_1 R \ln\left(\frac{P_f}{P_1}\right) \\ \Delta S_2 = \dots - n_2 R \ln\left(\frac{P_f}{P_2}\right)$$

$$\Rightarrow \Delta S = n R \ln 2$$

! Pression partielle finale en gaz 1 !
Ce n'est pas $\frac{P_1 + P_2}{2}$!
mais $\frac{P_1}{2}$!

$$3) \text{ Bilan entropique : } S^c = \Delta S - S_{\text{e}}^c \Rightarrow S^c = n R \ln 2$$

4) Si gaz 1 = gaz 2, la transfo ne doit pas créer d'entropie, (on ne fait rien en fait...)
Paradoxe apparent dû au fait qu'on distingue artificiellement les molécules g₁/g₂...

$$\text{Sans le faire, on aura } P_f = \frac{P_1 + P_2}{2} = P_1 \Rightarrow \Delta S = 0 = S^c$$

Décomposition de Gay Lussac

1) Détente dans le vide, calorifugée. 1er P appliqué au gaz $\Delta U = W + Q = 0 \Rightarrow \Delta T = 0, T_1 = T_0 \xrightarrow[\text{gP}]{\text{lin}} P_1 = \frac{P_2}{2}$

$$2) \Delta S = n R \ln \frac{V_2}{V_0} = n R \ln 2$$

$$3) \text{ A l'étape } i, \Delta S_i = n R \ln \frac{V_0 + i \frac{V_0}{N}}{V_0 + (i-1) \frac{V_0}{N}}$$

$$\text{Donc } \Delta S_{\text{total}} = \sum_i \Delta S_i = \sum_i n R \ln \frac{V_i}{V_{i-1}} \xrightarrow[\text{telescopique}]{\text{somme}} n R \ln \frac{V_{\text{final}}}{V_0} = n R \ln 2$$

→ la détente reste irréversible bien que quasi statique (états d'équilibre très proches).

Possibilité d'un cycle

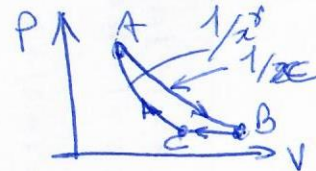
1) A → B isotherme à T_A, équation $P = n R T_A \times \frac{1}{V}$ (fact $\frac{1}{2}$)

$$\text{on a } V_B = \frac{n R T_A}{P_B} = 25 \text{ L}, V_A = \frac{V_B}{2} = 12,5 \text{ L}$$

B → C horizontale à P = 1 bar

C → A: ad rev ⇒ $P V^\gamma = \text{cte} \Rightarrow P = \text{cte} \times \frac{1}{V^\gamma}$ (fact $\frac{1}{2^\gamma}$)

(la pente de l'adiabatique = γ × celle de l'isotherme) ♥



2) $W = \int -P dV$ - cycle en cycle sens horaire ⇒ cycle moteur -

3) AB isoth rev ⇒ $S^c = 0$.

Vérifions: isotherme ⇒ $\Delta U_{\text{ap}} = 0 = W + Q$.

$$\Rightarrow Q = -W = \int_A^B P_{\text{ext}} dV \xrightarrow[\text{rev}]{\text{ap}} \int P dV_{\text{ap}} = n R T_A \int \frac{dV}{V} = n R T_A \ln 2$$

donc $S^e = \frac{Q}{T_A} = nR \ln 2$ or $\Delta S = n c_v \ln \frac{T_C}{T_A} + nR \ln 2$

$\Rightarrow S^e = 0!$

4) $P_C = 1 \text{ bar}$
 $V_C = 20,5 \text{ L}$ } $\Rightarrow T_C = \frac{P_C V_C}{nR} = 246 \text{ K}$

$W_{BC} = -P_C (V_C - V_B) = -10^5 (-4,5 \cdot 10^{-3}) = +450 \text{ J}$

1^{er} P au gaz selon BC: $\Delta U_{BC} = n c_v (T_C - T_B) = -1,12 \text{ kJ}$

Donc $Q_{BC} = \Delta U_{BC} - W_{BC} = -1570 \text{ J}$

Donc $S_{BC}^e = \frac{Q_{BC}}{T_C} = -6,4 \text{ JK}^{-1}$

cooling à T

or $\Delta S_{BC} = n c_p \ln \left(\frac{V_C}{V_B} \right) = \frac{33,1 \text{ J/K}}{0,4} \ln \left(\frac{20,5}{25} \right) = -5,7 \text{ JK}^{-1}$

Donc $S^c = \Delta S - S^e = 0,7 \text{ JK}^{-1}$ cycle possible dans ce sens, impossible dans l'autre (C → B interdite)

Enceinte à deux compartiments

1) piston sans frottement $\Rightarrow P_1 = P_2$ (à l'éq finale)
 . paroi diatherme interne $\Rightarrow T_1 = T_2$

Les 2 compartiments échangent W et Q $\Rightarrow$ compliqué.

On essaie plutôt de passer par {1+2} ...

• {1+2} isolé (indeformable + calorifugé) $\Rightarrow \Delta U_{1+2} = 0$

$\Leftrightarrow \Delta U_1 + \Delta U_2 = 0 \Leftrightarrow n_1 c_v (T_1 - T_0) + n_2 c_v (T_2 - T_0) = 0$

or $T_1 = T_2 \Rightarrow (n_1 + n_2) c_v (T_1 - T_0) = 0 \Rightarrow T_1 = T_2 = T_0$

• $P_1 = P_2 \Leftrightarrow \frac{n_1 R T_0}{V_1} = \frac{n_2 R T_0}{V_2}$, or initialement,

$P_0 = \frac{n_1 R T_0}{V_0}$, $2P_0 = \frac{n_2 R T_0}{V_0} \Rightarrow n_2 = 2n_1$

D'où $V_1 = V_2 \frac{n_1}{n_2} = \frac{V_2}{2}$. Or $V_1 + V_2 = 2V_0 = \frac{3}{2} V_2$

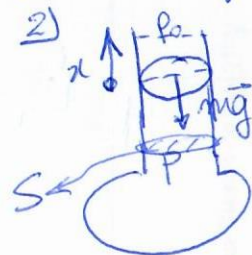
D'où $V_2 = \frac{4}{3} V_0$, $V_1 = \frac{2}{3} V_0$

2) $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$
 $= n_1 R \ln \frac{V_1}{V_0} + n_2 R \ln \frac{V_2}{V_0} = n_1 R (\ln \frac{2}{3} + 2 \ln \frac{4}{3})$
 $= n_1 R \ln \left(\frac{32}{27} \right)$

{1+2} isolé $\Rightarrow S^e = 0 \Rightarrow \Delta S = S^c > 0$, transp irreversible.

Expérience de Rüchardt

1) Oscill rapides $\Rightarrow$ adiabatiques, réversibles du GP
 $\Rightarrow$ Laplace s'applique



Quand la bille bouge, la pression interne varie selon $P V^\gamma = \text{cte} = p_0 V_0^\gamma$

Si la bille monte de x , $V = V_0 + Sx$

Donc $P = p_0 \frac{V_0^\gamma}{(V_0 + Sx)^\gamma} = p_0 \frac{1}{\left(1 + \frac{Sx}{V_0}\right)^\gamma}$

DL au 1^{er} ordre $p = p_0 \left(1 - \frac{\gamma S x}{V_0}\right)$

le PFD appliqué à la bille ds RSTG donne:

$m \ddot{x} = -mg - p_0 S + p_0 S \left(1 - \frac{\gamma S x}{V_0}\right)$

$\Leftrightarrow \ddot{x} + \frac{\gamma p_0 S^2}{m V_0} x = -g$

3) Oscill harmonique de période $T = 2\pi \sqrt{\frac{m V_0}{\gamma p_0 S^2}}$