Second Principe

Entropie de mélange

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

$\Rightarrow \boxed{T_f = T_0}$

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

2) • Variables T, V

$\Delta S_1 = \cancel{n_1 c_1 \ln\left(\frac{T_f}{T_0}\right)} + n_1 R \ln\left(\frac{V_f}{V_0}\right)$

$\Delta S_2 = \dots + n_2 \dots$

$\Delta S = (n_1+n_2) R \ln 2$

• Variables (T, P)

$\Delta S_1 = \underset{0}{\cancel{n_1 c_{p1} \ln\left(\frac{T_f}{T_0}\right)}} - n_1 R \ln\left(\frac{P_f}{P_1}\right)$

$\Delta S_2 = \dots - n_2 R \ln\left(\frac{P_f}{P_2}\right)$ → $P_2/2$

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

$\Rightarrow \Delta S = nR\ln 2$.

3) Bilan entropique : $S^c = \Delta S - \underset{0}{S^e} \Rightarrow S^c = nR\ln 2$

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...
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 $\Delta U = \underset{0}{W} + \underset{0}{Q} = 0 \overset{GP}{\Rightarrow} \Delta T = 0$, $T_1 = T_0 \xrightarrow[GP]{\text{loi}} P_1 = \frac{P_0}{2}$

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

3) À l'étape i, $\Delta S_i = nR\ln \frac{V_0 + i\frac{V_0}{N}}{V_0 + (i-1)\frac{V_0}{N}}$

Donc $\Delta S_{total} = \sum_i \Delta S_i = \sum nR\ln\frac{V_i}{V_{i-1}} \underset{\text{télescopique}}{\overset{\text{somme}}{=}} nR\ln\frac{V_{final}}{V_0} = nR\ln 2$

⇒ La détente reste irréversible bien que quasistatique (états d'équilibre sont proches).

Possibilité d'1 cycle

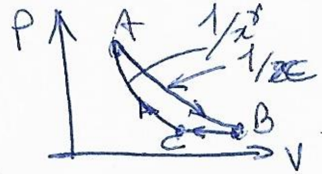
1) • A → B isotherme à T_A, équation $P = nRT_A \times \frac{1}{V}$. (fct $\frac{1}{x}$)

on a $V_B = \frac{nRT_A}{P_B} = 25\,L$, $V_A = \frac{V_B}{2} = 12{,}5\,L$

B → C horizontale à P = 1 bar

C → A : ad rev ⇒ $PV^\gamma = cste$ ⇒ $P = cste \times \frac{1}{V^\gamma}$ (fct $\frac{1}{x^\gamma}$)

(La pente de l'adiabatique = $\gamma \times$ celle de l'isotherme) ♡



2) $W = \oint_{cycle} -PdV$. cycle en sens horaire ⇒ cycle moteur.

3) AB isoth rev ⇒ $S^c = 0$.

Vérifions : isotherme ⇒ $\Delta U \underset{GP}{=} 0 = W + Q$.

⇒ $Q = -W = \int_A^B P_{ext}\, dV \underset{rev}{=} \int P dV \underset{GP}{=} nRT_A \int \frac{dV}{V} = nRT_A \ln 2$

donc $S^e = \frac{Q}{T_A} = nR\ln 2$. Or $\Delta S = nc_V \ln\frac{T_A}{T_A} + nR\ln 2$

$\Rightarrow \boxed{S^c = 0}$!

Pa ! → m³ !

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

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

1er P au gaz selon BC : $\Delta U_{BC} = n \underset{\frac{R}{\gamma-1}}{c_V} (T_C - T_B) = -1{,}12$ kJ

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

Donc $S^e_{BC} \underset{\text{isotherme à T}}{=} \frac{Q_{BC}}{T_C} = -6{,}4$ JK^{-1}

Or $\Delta S_{BC} = n\underset{\frac{\gamma R}{\gamma-1}}{c_P} \ln\left(\frac{V_C}{V_B}\right) = \frac{8{,}31\times 1{,}4}{0{,}4}\ln\left(\frac{20{,}5}{25}\right) = -5{,}7$ JK^{-1}

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

Enceinte à deux compartiments

1) • piston sans frottement ⇒ $P_1 = P_2$ (à l'éq final)

• paroi diatherme interne ⇒ $T_1 = T_2$ ″

Les 2 compartiments échangent W et Q ⇒ compliqué. On essaie plutôt de passer par {1+2} ...

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

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

or $T_1 = T_2 \Rightarrow (n_1+n_2)c_V(T_1 - T_0) = 0 \Rightarrow \boxed{T_1 = T_2 = T_0}$

• $P_1 = P_2 \Leftrightarrow \frac{n_1 R T_0}{V_1} = \frac{n_2 R T_0}{V_2}$, 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 $\boxed{V_2 = \frac{4}{3} V_0,\quad V_1 = \frac{2}{3} V_0}$

2) $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$

$= n_1 R\ln\frac{V_1}{V_0} + \underset{2n_1}{n_2} R \ln\frac{V_2}{V_0} = n_1 R\left(\ln\frac{2}{3} + 2\ln\frac{4}{3}\right)$

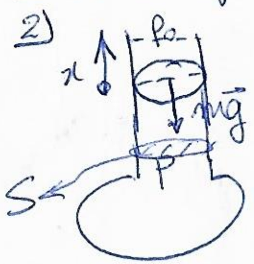
$= n_1 R \ln\left(\frac{32}{27}\right)$

{1+2} isolé ⇒ $S^e = 0 \Rightarrow \Delta S = S^c > 0$, transfo irréversible.

Expérience de Rüchardt

1) Oscill rapides ⇒ adiabatiques, réversibles du GP ⇒ Laplace s'applique

2)



Quand la bille bouge, la pression interne varie selon $PV^\gamma = \text{cste} = p_0 V_0^\gamma$

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

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

Le PFD appliqué à la bille ds R_{STG} donne :

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

$\Leftrightarrow \boxed{\ddot{x} + \frac{\gamma p_0 S^2}{mV_0}x = -g}$

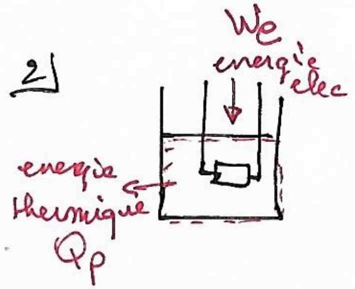
3) Oscill harmonique de période $T = 2\pi\sqrt{\frac{mV_0}{\gamma p_0 S^2}}$

Effet Joule

1) $\Delta S_S = \Delta S_{eau} + \Delta S_R = m_{eau} c_{eau} \ln \frac{T_f}{T_i} + C_R \ln \frac{T_f}{T_i} = 0$

car $T_f = T_i$.

2)



1^{er} P "général" (on a 1 travail non classique), version H :

$$\Delta(\underset{f(T)}{H} + \underset{0}{\cancel{E_c}} + \underset{0}{\cancel{E_p}}) = Q_p + W_{nc}$$

$f(T)$ pour des phases condensées ; Q_p → à pression cste

Comme $T =$ cste, $\Delta H_S = 0 = Q_p + \underbrace{W_{nc}}_{\text{électrique}}$

Donc $Q_p = -W_{elec} = -Ri^2\tau$

Dans le 2d principe : $\Delta S_S = 0 = \frac{Q_p}{T_0} + S^c$

donc $S^c = -\frac{Q_p}{T_0} = \frac{Ri^2\tau}{T_0}$. S^c doit être $>0 \Rightarrow$ R aussi

3) Le 1^{er} P version H donne maintenant

$$\underset{(C_R + m_{eau} c_{eau})(T_f - T_i)}{\Delta H} = W_{elec} = Ri^2\tau \Rightarrow \boxed{T_f = T_i + \frac{Ri^2\tau}{m_{eau} c_{eau} + C_R}}$$

le 2^e P donne $\boxed{\Delta S = S^c = (m c_{eau} + C) \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right)}$

(car pas d'entropie d'échange $Q_p = 0$)

AN : $\boxed{\Delta S = S^c = 6{,}8 \text{ J K}^{-1} > 0}$ (vérif !)