UNIVERSITE PAUL SABATIER
TOULOUSE III

année 2003/2004

Licence Physique Chimie et Applications
Mention physique
L2

Travaux Dirigés de thermodynamique
Texte 3

I – Des chercheurs ont proposé les fonctions suivantes comme équations fondamentales de différents systèmes thermodynamiques. Néanmoins, quatre sont incompatibles avec l'un des postulats suivants :
-l'entropie doit être une fonction homogène de degré 1 des variables U, V et n.
-l'entropie doit être une fonction monotone croissante de U.

Indiquer lesquelles et pourquoi.

$$S=\left(\frac{R^2}{v_0T}\right)^{1/3}\left[nVU\right]^{1/3}$$

$$S=\left(\frac{R}{T^2}\right)^{1/3}\left[\frac{nU}{V}\right]^{2/3}$$

$$S=\left(\frac{R}{T}\right)^{1/2}\left[nU-\frac{RTV^2}{v_0^2}\right]^{1/2}$$

$$S=\left(\frac{R^2T}{v_0^3}\right)\left[\frac{V^3}{nU}\right]$$

$$S=\left(\frac{R^3}{v_0T^2}\right)^{1/5}\left[n^2VU^2\right]^{1/5}$$

$$S=\left(\frac{R}{T}\right)^{1/2}\left[nU\right]^{1/2}\exp\left(-\frac{V^2}{2n^2v_0^2}\right)$$

$$S=\left(\frac{R}{T}\right)^{1/2}\left[nU\right]^{1/2}\exp\left(-\frac{UV}{nRTv_0}\right)$$

$$U=\left(\frac{v_0}{R}\right)^{1/2}\frac{S^2}{V}\exp\left(\frac{S}{nR}\right)$$

$$U=\left(\frac{RT}{v_0}\right)^{1/2}nV\left(1+\frac{S}{nR}\right)\exp\left(-\frac{S}{nR}\right)$$

Les quantités v_0, T et R sont des constantes positives.

II – Trouver U en fonction de S, V et n pour les cinq équations acceptables de l'exercice précédent.

III – On considère un système isolé formé de deux sous-systèmes A et B, séparés par une paroi rigide, imperméable mais diatherme. L'équation fondamentale de A est :

$$S_A=\left(\frac{R^2}{v_0T}\right)^{1/3}\left[n_AV_AU_A\right]^{1/3}.$$

Celle de B est :

$$S_B = \left(\frac{R^2}{v_0 T}\right)^{1/3} \left[n_B V_B U_B\right]^{1/3}.$$

1. Ecrire l'équation fondamentale du système composite A+B.

2. On suppose : $V_A = 9$ cm^3,
$n_A = 3$ mol,
$V_B = 4$ cm^3,
$N_B = 2$ mol.

L'énergie totale du système composite est U = 20 J.

2.a. Dessiner l'entropie en fonction du rapport $\frac{U_A}{U_A + U_B}$.

2.b. Calculer les deux énergies U_A et U_B du système à l'équilibre.

IV – Donner les conditions d'équilibre de deux systèmes séparés par un piston diatherme mobile.

V – Refroidissement et réchauffement d'un verre d'eau

1. On introduit un verre contenant une masse m d'eau, à la température ambiante T_a, dans un réfrigérateur à la température T_r. Les variations de volume d'eau sont négligeables.

1.a. Etudier la fonction f(x)=*ln(*x) – x (dérivée première et seconde). Représenter avec soin son graphe.

1.b. Etablir l'expression ΔS_1 de la variation d'entropie de l'eau, sachant que l'eau demeure à l'état liquide. On désignera par c_v la capacité thermique massique de l'eau à volume constant.

1.c. Trouver l'entropie reçue S_1^r et l'entropie créée S_1^c. Montrer que S_1^c s'exprime simplement à l'aide de la fonction f(x) précédente.

1.d. Application numérique : calculer ΔS_1, S_1^r et S_1^c dans le cas où $T_a = 300$ K, $T_r = 275$ K, m = 0,2 kg, sachant que $c_v = 4{,}18$ kJ.K^{-1}.kg^{-1}. Pouvez-vous justifier le signe de ΔS_1 à l'aide de considérations microscopiques ?

2. Au bout d'un certain temps, on sort le verre d'eau du réfrigérateur, à la température T_r, et on attend que la température de l'eau revienne à la valeur T_a.

2.a. Trouver les expressions de la variation ΔS_2 de l'entropie de l'eau, de l'entropie reçue S_2^r et de l'entropie créée S_2^c. Pouvez-vous justifier le signe de ΔS_2 à l'aide de considérations microscopiques ?

2.b. Montrer que S_2^c s'exprime simplement à l'aide de la fonction f(x).

2.c. Application numérique : Calculer ΔS_2, S_2^r et S_2^c.

3. On se propose de comparer les entropies créées précédentes, S_1^c et S_2^c, respectivement au cours du refroidissement et du réchauffement, lorsque la température T_r est voisine de T_a.

A l'aide d'un développement limité autour de $T_r = T_a$, trouver des expressions simples des entropies créées. En déduire le rapport S_2^c/S_1^c en fonction de T_r/T_a. Commenter.