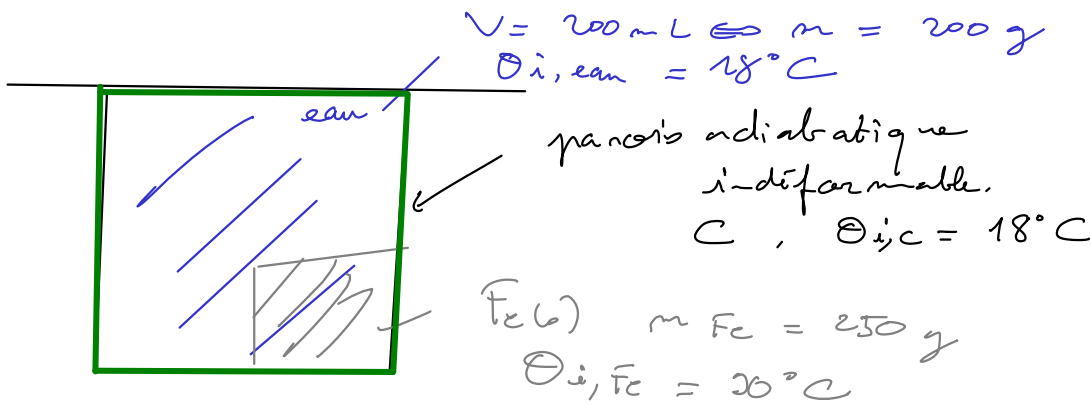


T1 - Calorimétrie et entropie.



$\Sigma = \{ \text{eau} + \text{Fe} + \text{calorimètre} \} \quad C_{\text{Fe}} = 3 \text{ mK}$

①  $\Theta_f$ ? Etat final : équilibre thermique.  $\Theta_f = \Theta_{f, \text{Fe}} = \Theta_{\text{eau}} = \Theta_{f, C}$

On exprime  $\Delta H$  de 2 façons :

② 1<sup>er</sup> principe : transfo isobare :

$\Rightarrow \Delta H = Q$

ou transfo adiabatique  $\Rightarrow Q = 0$

$\Rightarrow \Delta H = 0$

③ Extensibilité de H :

$\Delta H = \Delta H_{\text{eau}} + \Delta H_{\text{Fe}} + \Delta H_C$

avec  $\Delta H_{\text{eau}} = m_{\text{eau}} c_{\text{eau}} (\Theta_f - \Theta_{\text{eau}, i})$

$\Delta H_{\text{Fe}} = C_{\text{Fe}} (\Theta_f - \Theta_{\text{Fe}, i})$  avec  $C_{\text{Fe}} = 3 \text{ mK}$

$\Delta H_C = C (\Theta_f - \Theta_{C, i}) = \frac{3 \text{ mK}}{1 \text{ Fe}}$

D'où :  $m_{\text{eau}} c_{\text{eau}} (\Theta_f - \Theta_{\text{eau}, i}) + C_{\text{Fe}} (\Theta_f - \Theta_{\text{Fe}, i}) + C (\Theta_f - \Theta_{C, i}) = 0$

$\Leftrightarrow \Theta_f = \frac{m_{\text{eau}} c_{\text{eau}} \Theta_{\text{eau}, i} + C_{\text{Fe}} \Theta_{\text{Fe}, i} + C \Theta_{C, i}}{m_{\text{eau}} c_{\text{eau}} + C_{\text{Fe}} + C}$

A.N. :  $\Theta_f = 25^\circ \text{C}$

2/ Entropie créée ?

2<sup>e</sup> principe appliqué à  $\Sigma$  :

$$\Delta S = S_e + S_c \Leftrightarrow S_c = \Delta S - S_e$$

avec

$$\Delta S = \Delta S_{\text{eau}} + \Delta S_{\text{fer}} + \Delta S_{\text{calo}} \quad \leftarrow$$

$$T_f = 0_f + 273 \text{ K}$$

avec  $\Delta S_{\text{eau}} = m_{\text{eau}} c_{\text{eau}} \ln \left( \frac{T_f}{T_{\text{eau},i}} \right)$

$$\Delta S_{\text{fer}} = C_{\text{Fe}} \ln \left( \frac{T_f}{T_{\text{Fe},i}} \right) \quad \leftarrow$$

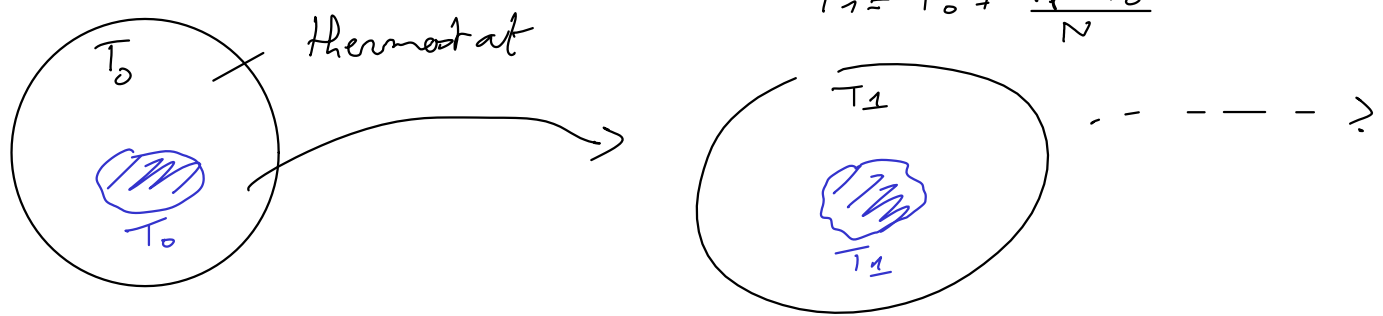
$$\Delta S_c = C \ln \left( \frac{T_f}{T_{c,i}} \right)$$

avec  $S_c = 0$  (transp. adiabatique)

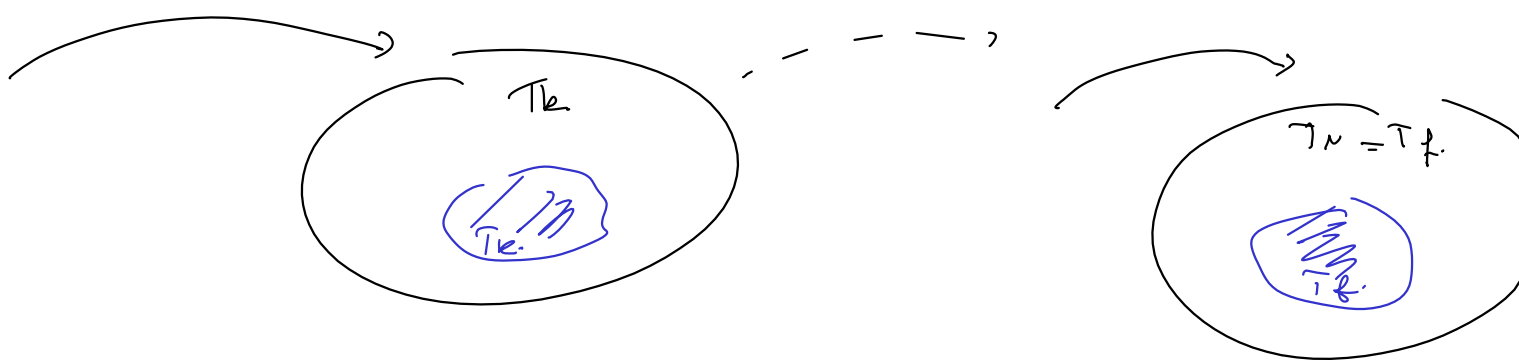
D' où  $S_c = m_{\text{eau}} c_{\text{eau}} \ln \left( \frac{T_f}{T_{\text{eau},i}} \right) + C_{\text{Fe}} \ln \left( \frac{T_f}{T_{\text{Fe},i}} \right) + C \ln \left( \frac{T_f}{T_{c,i}} \right)$

A.N. ; . . . . .

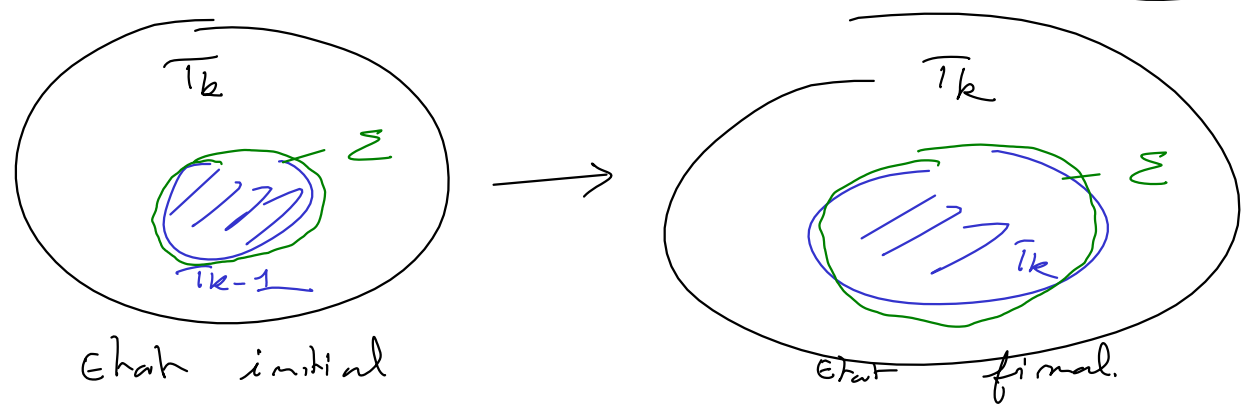
T2. Refroidissement infiniment lent



$k^{\text{e}}$  contact  $T_k = T_0 + k \frac{T_f - T_0}{N}$



1/



$\Sigma$  = solide de capacité thermique  $c$

Entropie créée ?

2<sup>e</sup> principe appliqué à  $\Sigma$  :  $\Delta S^k = S_e^k + S_c^k \iff S_c^k = \Delta S^k - S_e^k$

avec  $S_e = \frac{Q_k}{T_k}$   $Q_k = ?$

$\Delta S^k = c \ln \left( \frac{T_k}{T_{k-1}} \right)$

1<sup>er</sup> principe appliqué à  $\Sigma$  :  $\Delta H_{k,k} = Q_k$   
 or  $\Delta_{k,k} H = c (T_k - T_{k-1}) \implies Q_e = c (T_k - T_{k-1})$

D'aut  $S_c^k = c \ln \left( \frac{T_k}{T_{k-1}} \right) - \frac{c (T_k - T_{k-1})}{T_k} > 0$   
 $S_c^k > 0$   
 $T_k < T_{k-1}$

2/  $\epsilon_k = \frac{T_k - T_{k-1}}{T_k} = \frac{\Delta T_k}{T_k} \ll 1 \Leftrightarrow$  Variatio<sup>n</sup> de température très faible entre deux thermostats.  $\epsilon_k \ll 1 \rightarrow$  DL!

$$S_k^c = C \left( \ln \left( \frac{T_k}{T_{k-1}} \right) - \left( \frac{T_k - T_{k-1}}{T_k} \right) \right)$$

$$\epsilon_k = 1 - \frac{T_{k-1}}{T_k} \Leftrightarrow \frac{T_{k-1}}{T_k} = 1 - \epsilon_k \Rightarrow \frac{T_k}{T_{k-1}} = \frac{1}{1 - \epsilon_k}$$

$$\Rightarrow \ln \left( \frac{T_k}{T_{k-1}} \right) = \ln \left( \frac{1}{1 - \epsilon_k} \right) = -\ln(1 - \epsilon_k)$$

$$\Rightarrow S_k^c = -C (\ln(1 - \epsilon_k) + \epsilon_k)$$

DL en  $\epsilon_k$  à l'ordre 1 :

$$\ln(1 - \epsilon_k) \approx -\epsilon_k$$

$$\Rightarrow S_k^c = 0 \quad \text{A l'ordre 1, trop grossier !}$$

DL en  $\epsilon_k$  à l'ordre 2 :

$$\ln(1 - \epsilon_k) = -\epsilon_k - \frac{\epsilon_k^2}{2}$$

$$\Rightarrow \boxed{S_c^k = C \frac{\epsilon_k^2}{2}} > 0$$

$$3/ S_c \approx \sum_{k=1}^N S_c^k$$

~~$$\Delta S = C \ln \left( \frac{T_f}{T_0} \right) - \frac{C(T_f - T_0)}{T_f}$$~~

$$S_c = \frac{C}{2} \sum_{k=1}^N \epsilon_k^2$$

lim  $S_c = ?$  ; Or borne  $S_c$ .

Minorant :  $S_c \geq 0$

Majorant :  $\epsilon_k^2 = \left( \frac{T_k - T_{k-1}}{T_k} \right)^2$  car  $T_k - T_{k-1} = \frac{T_f - T_0}{N}$

$$= \left( \frac{T_f - T_0}{N T_k} \right)^2$$

or  $\forall k \quad \epsilon_k \leq \left( \frac{T_f - T_0}{N T_f} \right)^2 \Rightarrow S_c \leq \frac{C}{2} \sum_{k=1}^N \left( \frac{T_f - T_0}{N T_f} \right)^2$

D' au :

$$0 \leq S_c \leq \underbrace{\frac{C}{2}}_{\frac{C}{2}} \sum_{k=2}^N \frac{(T_k - T_0)^2}{N^2 T_k^2}$$
$$\frac{C}{2} \times N \times \frac{(T_f - T_0)^2}{N^2 T_f^2}$$

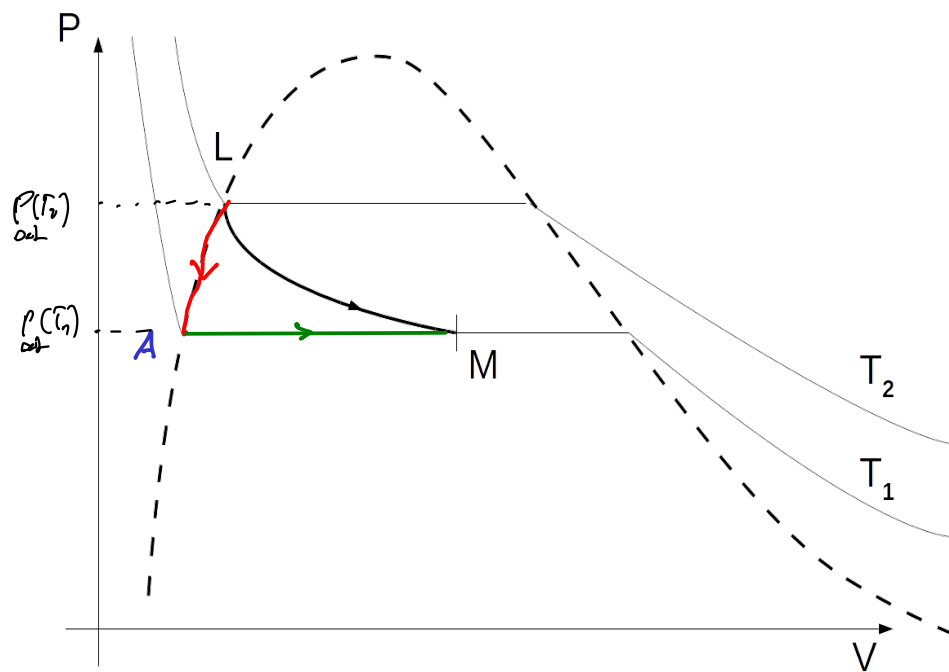
$$0 \leq S_c \leq \frac{C}{2N} \times \frac{(T_f - T_0)^2}{T_f^2}$$

$$N \rightarrow +\infty : \lim_{N \rightarrow +\infty} \frac{C}{2N} \left( \frac{T_f - T_0}{T_f} \right)^2 = 0$$

$$\Rightarrow \lim_{N \rightarrow +\infty} S_c = 0$$

Interpretation : on a construit une transformation réversible !

### T3 - Détente adiabatique de l'ammoniac



1/  $h$  et  $s$  sont des fonctions d'état donc leurs variations sont indépendantes de la transformation suivie entre L et M. On peut donc les calculer sur le chemin fictif (LAM) plutôt que (LM).

2/ Variation d'enthalpie :  $\Delta_{LM} h = \Delta_{LA} h + \Delta_{AM} h$

- sur (LA) : refroidissement de l'ammoniac liquide de  $T_2$  à  $T_1$

$$\Delta_{LA} h = c(T_1 - T_2)$$

- sur (AM) : vaporisation d'une fraction massique  $x_m$  de l'ammoniac à  $T_1$

$$\Delta_{AM} h = x_m \Delta_{\text{vap}} h(T_1)$$

D'où : 
$$\Delta_{LM} h = c(T_1 - T_2) + x_m \Delta_{\text{vap}} h(T_1)$$
 A.N. :

3/ Variation d'entropie :  $\Delta_{LM} s = \Delta_{LA} s + \Delta_{AM} s$

- sur (LA) : refroidissement de l'ammoniac liquide de  $T_2$  à  $T_1$

$$\Delta_{LA} s = c \ln\left(\frac{T_1}{T_2}\right)$$

- sur (AM) : vaporisation d'une fraction massique  $x_m$  de l'ammoniac à  $T_1$

$$\Delta_{AM} s = \frac{\Delta_{AM} h}{T_1} = x_m \frac{\Delta_{\text{vap}} h(T_1)}{T_1}$$

D'où : 
$$\Delta_{LM} s = c \ln\left(\frac{T_1}{T_2}\right) + x_m \frac{\Delta_{\text{vap}} h(T_1)}{T_1}$$
 A.N.