

TD 5 Thermo.
Second Principe de la thermodynamique
Bilans d'Entropie.

Exercice 1

1) Irréversible

Il y a un gradient de température.
Le film à l'envers montrerait un bloc à 20°C dans l'atmosphère qui se chauffe spontanément à 100°C .
 \Rightarrow Abération physique.

2) Réversible

Car Isothermes: Pas de gradient de température.
Adiabatique: Ici on a un gaz parfait donc
pour une évolution quasi-statique $\delta Q = TdS$
ici $\delta Q = 0$ donc $dS = 0$ donc $S_i = 0$
{ et $S_e = 0$

3) Irréversible a priori

Pour un cycle, on sait juste que $\Delta S = 0$
et $\Delta S = S_e + S_i$ On peut seulement conclure $S_e \leq 0$
car $S_i \geq 0$

4) Irréversible en présence de frottements solide.

(Gradient de vitesse entre les 2 objets)
Le film à l'envers donnerait une masse qui se met en mouvement tout seul en refroidissant l'extérieur (et lui-même). \Rightarrow Absurde.

Si on enlève les frottements, on a une équation de type

oscillateur harmonique $\ddot{x} + \omega_0^2 x = 0$
 donc invariante par $t \rightarrow -t$. L'évolution est donc réversible ! sans frottements

5) Irréversible. On a vu dans le cours que
 $S_i = \Delta S = nR \ln(2)$ pour cette détente.

6) La propagation des Ondes EM dans le vide suit l'équation de d'Alembert $\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} - \frac{\partial^2 E}{\partial x^2} = 0$

et donc elle est réversible ($t \rightarrow -t$ laisse l'équation invariante)

Mais dans un diélectrique, il y a absorption et dispersion.

↳ Irréversible si on ne peut pas négliger l'absorption.

↳ Réversible si l'absorption est négligeable.

Exercice 2

1) Premier principe : $dU = \delta W + \delta Q$

Evolution quasi-statique : $\delta W = -P dV$
 ⊕ que les forces de pression

isochore $\Rightarrow dV = 0 \Rightarrow \delta W = 0$

$$\Rightarrow dU = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V dT + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T dV = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V dT = C_V dT$$

$$\Rightarrow \boxed{C_V dT = \delta Q}$$

Second Principe : $dS = \delta S_e + \delta S_i$ $\int_{T_0}^{T_1}$
 $\Delta S = S_e + S_i$

Quasi-Statique : $\boxed{dS = \frac{\delta Q}{T} = C_V \frac{dT}{T}}$

C_v est indépendant de T (hypothèse) donc $\Delta S = C_v \ln\left(\frac{T_1}{T_0}\right)$

$$S_e = \int_{T_0}^{T_1} \frac{\delta Q}{T} = \frac{C_v}{T_1} \int dT = C_v \frac{T_1 - T_0}{T_1}$$

donc $S_i = C_v \left[\ln\left(\frac{T_1}{T_0}\right) - \frac{T_1 - T_0}{T_1} \right]$ $x = \frac{T_0}{T_1}$

$$S_i = C_v \left[x - 1 - \ln(x) \right]$$

On a toujours $S_i > 0$ si $T_0 \neq T_1$. Irréversible

2) Autre méthode pour démontrer: On part directement de l'identité thermodynamique

$$dH = TdS + VdP$$

$$dH = C_p dT + \frac{\partial H}{\partial P} dP$$

isobare

$$dH = TdS$$

$$dH = C_p dT$$

isobare

$$dS = C_p \frac{dT}{T} \Rightarrow \Delta S = C_p \ln\left(\frac{T_1}{T_0}\right)$$

$$S_e = \int_{T_0}^{T_1} \frac{\delta Q}{T} = \frac{C_p}{T_1} \int dT = \frac{C_p}{T_1} (T_1 - T_0)$$

$$\text{2nd Principe: } S_i = \Delta S - S_e = C_p \left[\ln\left(\frac{T_1}{T_0}\right) - \frac{T_1 - T_0}{T_1} \right]$$

idem que l'expression 1) Évolution irréversible

3) Évolution Quasi-Statique d'un système avec $f(P, V, T) = 0$ } $\delta Q = TdS$
 (+ Travail seulement des forces de pression)

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad \text{et} \quad \delta_e S = \frac{\delta Q}{T_{th}} \quad \text{mais ici } T_{th} = T$$

↑
température du système

↑
température du thermostat

donc $S_i = \Delta S - S_e = 0$ Réversible.

NB: Voir le livestream 6 du groupe ABC pour plus de détails mais ici, l'évolution est réversible car :

- Il n'y a pas de gradient de T (isotherme)
- Il n'y a pas de gradient de P (quasi-statique)

donc on a enlevé toutes les sources d'irréversibilités.

4) $S_Q = 0$ donc $S_e = 0$
et l'évolution est quasi-statique donc $dS = \frac{S_Q}{T}$
donc $\Delta S = 0$
donc $S_i = 0$ (même remarque que pour 3))

Exercice 3

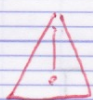
1) Détente de J-Gl : $\Delta U = 0$
⊕ gaz parfait $\Rightarrow dU = C_v dT \Rightarrow \Delta T = 0$

• Identité thermodynamique : $dU = TdS - PdV = 0$
 $dS = \frac{P}{T} dV = \frac{nRT}{T} \frac{dV}{V}$

$\Delta S = nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) = nR \ln(2)$

$S_e = 0$ (car $S_Q = 0$) donc $S_i = \Delta S > 0$ irréversible

⚠ quand on utilise $dU = TdS - PdV$, on se place implicitement dans une transformation qui est quasi-statique et telle que $P = P_{ext}$.



Ici, la transformation est brutale ! On ne peut pas appliquer $\delta W = -PdV$
 $\delta Q = TdS$

2) État d'équilibre 1 : $V_1 = V_0 + \frac{V_0}{N}$

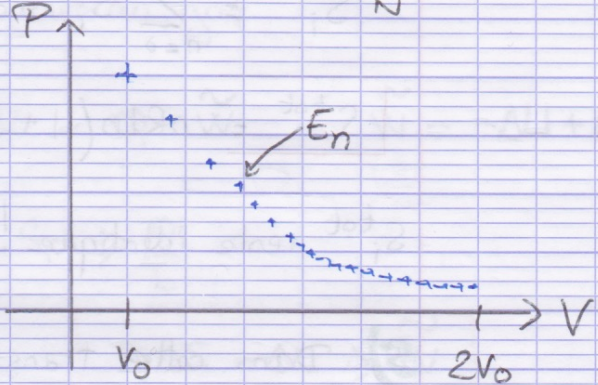
$$T_1 = T_0$$

donc $P_1 = \frac{P_0}{1 + \frac{1}{N}}$

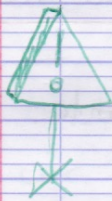
État n : $V_n = V_0 + \frac{nV_0}{N}$

$$T_n = T_0$$

$$P_n = \frac{P_0}{1 + \frac{n}{N}}$$



Si on a N suffisamment grand, la transformation peut être considérée comme quasi-statique.



Cas très rare ici : la transformation est quasi-statique MAIS on ne peut pas appliquer $\delta W = -P dV$ car ici P_{ext} n'est pas défini (vide).

On a de force de l'extérieur sur le système donc $\delta W = 0$

(Entre autres, on ne peut pas dire que comme l'évolution est $Q=0$ + Adiabatique + Gaz Parfait alors on a la loi de Laplace)

3) Passage $E_n \rightarrow E_{n+1}$

On réutilise la formule du 1)

$$\Delta S_{n \rightarrow n+1} = S_i^{n \rightarrow n+1} = nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) = nR \ln \left(\frac{V_0 + \frac{(n+1)V_0}{N}}{V_0 + \frac{nV_0}{N}} \right)$$

$$\Delta S_{n \rightarrow n+1} = nR \ln \left(\frac{1 + \frac{n+1}{N}}{1 + \frac{n}{N}} \right)$$

$$= nR \left[\ln \left(1 + \frac{n+1}{N} \right) - \ln \left(1 + \frac{n}{N} \right) \right] = S_i^{n \rightarrow n+1}$$

4) NB: $S_i^{n \rightarrow n+1} \xrightarrow{N \rightarrow \infty} 0$

mais
$$S_i^{\text{tot}} = \sum_{n=0}^{N-1} S_i^{n \rightarrow n+1} = \sum_{n=0}^{N-1} nR \left[\ln\left(1 + \frac{(n+1)}{N}\right) - \ln\left(1 + \frac{n}{N}\right) \right]$$

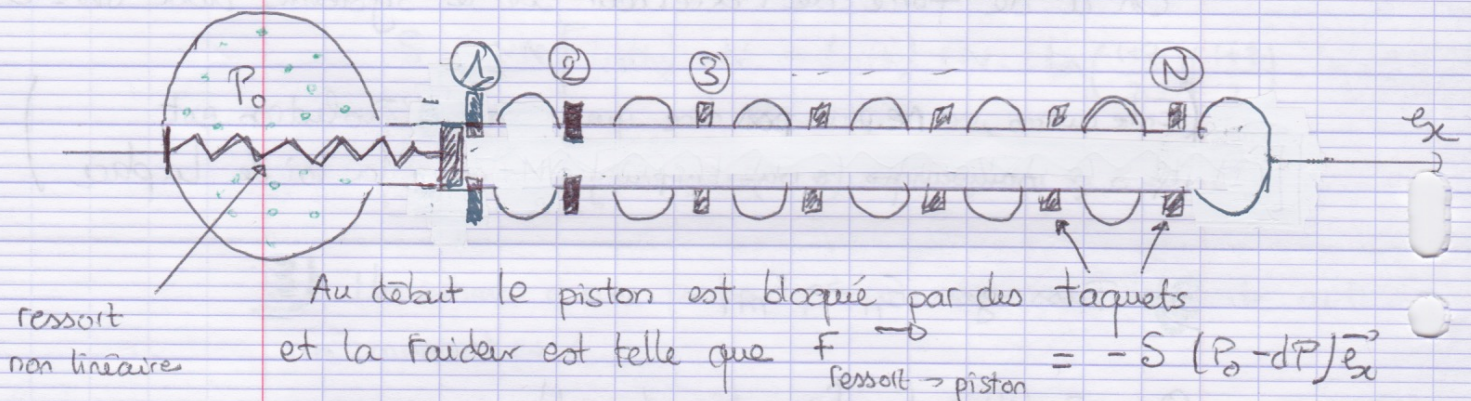
$$S_i^{\text{tot}} = nR \ln\left(1 + \frac{N}{N}\right) - nR \ln(1) = nR \ln(2)$$

S_i^{tot} reste identique! On a pas rendu la transformation réversible.

5) Dans cette transformation, l'irréversibilité vient du gradient de pression.

Avec ce découpage, le gradient de pression n'est pas annulé!

On pourrait imaginer l'évolution suivante:



• On lâche les taquets ① le piston subit $F_{\text{gaz}}^{\rightarrow} + F_{\text{ressort}}^{\rightarrow} = S P_0 \vec{e}_x + (S(P_0 - dP)) \vec{e}_x = 2SP \vec{e}_x$ le piston se déplace jusqu'aux taquets ②

Le gaz a une pression $P_0 - dP$

et on s'arrange pour que le ressort exerce une force qui vaut: $-S(P_0 - 2dP)\vec{e}_x$

Ainsi on annule bien le gradient de pression avec ce découpage.

On devrait donc rendre la transformation réversible ainsi.

Exercice 4

- 1) \triangle le travail récupérable par l'extérieur
= - travail fourni au gaz

1^{er} Principe : $\Delta U = Q + W = Q - \tilde{W}$ $\tilde{W} = -\Delta U + Q$

2^{ème} Principe : $\Delta S = \frac{Q}{T_0} + S_i \geq \frac{Q}{T_0}$

donc $T_0 \Delta S \geq Q \Rightarrow T_0 \Delta S - \Delta U \geq \tilde{W}$

- 2) Quand la transformation est réversible, l'inégalité devient une égalité : $\tilde{W}_{\max} = [T_0 \Delta S - \Delta U]$

La fonction $F^* = U - T_0 S$ est bien une fonction d'état car U et S sont des fonctions d'états et $T_0 = C^te$.

$$\tilde{W} \leq -\Delta F^* \quad \text{et} \quad \tilde{W}_{\max} = -\Delta F^*$$

- 3) Si Σ réalise un cycle, alors $\Delta F^* = 0$
donc $\tilde{W}_{\max} = 0$

C'est une version ancienne du 2nd principe : On ne peut pas récupérer de travail lors d'un cycle si il n'y a qu'une source de chaleur

4) $\tilde{W}_{\max} = -\Delta F^* = -(\Delta U - T_0 \Delta S)$

Pour un gaz parfait $\Delta U = C_v \Delta T$

$$\Delta S = C_v \ln\left(\frac{T_F}{T_I}\right) + nR \ln\left(\frac{V_F}{V_I}\right) \quad \text{et ici } T_F = T_I = T_0$$

d'où : $\tilde{W}_{\max} = nRT_0 \ln\left(\frac{V_F}{V_I}\right)$

Ici $\Delta U = 0 = Q + W$

$$-W = +Q = \int P dV = nRT_0 \int \frac{dV}{V}$$

Ici toute l'énergie du thermostat a été fournie à l'opérateur mais ce n'est pas toujours le cas! (Voir Couv 5 Machines Thermiques).

Exercice 5

$$\begin{aligned}
 1) \quad \langle m \rangle &= m p^+ + (-m)(1-p^+) \\
 &= m \cdot \binom{1+z}{2} - m \binom{1-z}{2} \\
 &= m \left[\frac{1+z}{2} - \frac{1-z}{2} \right] = m z
 \end{aligned}$$

2) Ω = Nombre de façons de réaliser le macro-état z
 = Nombre de micro-états qui donnent le macro-état z
 Un micro-état = Un choix de N^+ par N éléments

d'où $\Omega = \frac{N!}{(N^+)!(N-N^+)!}$: façons de choisir N^+ éléments parmi N .

$$S = k_B \ln(\Omega) = k_B [\ln(N!) - \ln((N^+)!) - \ln((N-N^+)!)]$$

$$S \approx k_B \left[N \ln(N) - N - \left(\frac{1+z}{2}\right) N \ln\left(\frac{1+z}{2} N\right) + \left(\frac{1-z}{2}\right) N \right]$$

$$S = N k_B \left[\ln(N) - N - \ln(N) + N - \ln\left(\frac{1+z}{2}\right) \left(\frac{1+z}{2}\right) - \ln\left(\frac{1-z}{2}\right) \left(\frac{1-z}{2}\right) \right]$$

$$S = -\frac{N k_B}{2} \left[(1+z) \ln(1+z) - (1-z) \ln(1-z) - 2 \ln(2) \right]$$

3) Un atome a une proba p^+ que son voisin de droite ait un moment $+m$.

une proba p^- que son voisin ait ~~un moment~~
 un moment $-m$

$$\begin{aligned}
 \langle e^+ \rangle &= -J p^+ + J p^- = J(p^- - p^+) = -J z \\
 \langle e^- \rangle &= -J p^- + J p^+ = J(p^+ - p^-) = +J z
 \end{aligned}$$

$$4) \quad U = N^+ \langle e^+ \rangle + N^- \langle e^- \rangle$$

$$U = -Jz \left(\frac{1+z}{2} \right) N + Jz \left(\frac{1-z}{2} \right) N$$

$$U = -Jz^2 N$$

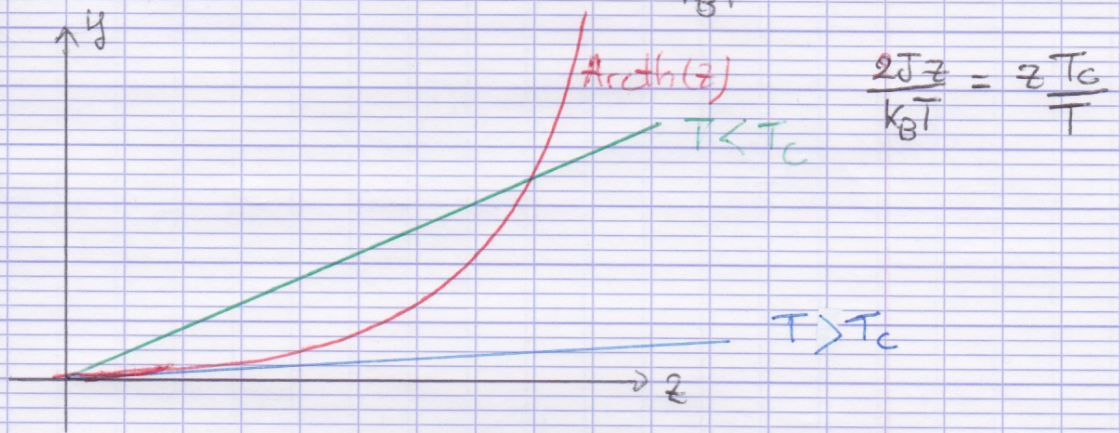
$$5) \quad dU = TdS - PdV \quad \text{donc} \quad T = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_V$$

$$T = \frac{\partial U / \partial z}{\partial S / \partial z} \quad \text{et} \quad \frac{\partial U}{\partial z} = -2JzN$$

$$\frac{\partial S}{\partial z} = \frac{-Nk_B}{2} \left[\ln(1+z) + 1 - \ln(1-z) - 1 \right] = \frac{-Nk_B}{2} \ln \left(\frac{1+z}{1-z} \right)$$

$$T = \frac{-2JzN}{\frac{Nk_B}{2} \ln \left(\frac{1+z}{1-z} \right)} \Rightarrow \boxed{2Jz = k_B T \operatorname{Arcth}(z)}$$

6) On regarde l'intersection de $\frac{2Jz}{k_B T}$ et $\operatorname{Arcth}(z)$



La pente de Arcth en 0 est 1.

Si $\frac{T_c}{T} > 1$, on a une intersection donc il existe z non nul qui satisfait les équations \Rightarrow Ferromagnétisme
(Aimantation spontanée)

Si $\frac{T_c}{T} < 1$, seul $z=0$ est solution \rightarrow L'agitation thermique est trop forte, les atomes s'orientent en moyenne à gauche comme à droite \Rightarrow Pas d'aimantation spontanée.