

□ Commentaire préalable.

Ce problème considère un gaz sous la pression p dans un cylindre fermé par un piston temporairement bloqué. A l'extérieur, la pression est p_0 . On débloque le piston. Quel est le travail reçu par le gaz ? L'énoncé attend la réponse $-p_0\Delta V$, qui résulte de l'hypothèse que le piston, une fois débloqué, exerce la pression p_0 sur le gaz. Cette hypothèse est une erreur classique. En réalité, d'après le principe de l'action et de la réaction, la pression que le piston applique au gaz est égale à la pression p que le gaz applique au piston.

Découpons le contenu du cylindre en tranches successives ; soit Δp la différence de pression entre les faces d'une tranche, x l'abscisse d'une tranche et m la masse d'une tranche ; la loi fondamentale de la dynamique s'écrit $m\ddot{x} = \Delta p S$. Comme la masse du piston est très supérieure à celle des gaz mis en mouvement et comme les déplacements sont comparables, l'essentiel de la variation spatiale de la pression se trouve entre les faces du piston : la pression est sensiblement uniforme dans les gaz et vaut p à gauche du piston et p_0 à droite.

En outre, l'évolution s'arrête grâce au frottement qui n'a pas de raison d'être localisé dans le gaz considéré et qui se trouve réparti entre lui, le contact cylindre-piston et le gaz extérieur.

Une justification en apparence plus correcte de la propriété du potentiel enthalpie libre considérée par ce problème, et donc de l'utilisation de $-p_0\Delta V$, est la suivante. Soit U, S, V l'énergie interne, l'entropie et le volume du gaz enfermé. Appliquons les deux principes au système formé par le gaz enfermé par le piston, le piston et la région proche du gaz extérieur. Comme le gaz extérieur et le piston ne changent pas d'état, leurs énergies internes, entropies et volumes ne changent pas :

$$\Delta U = W + Q = -p_{ext}\Delta V + Q \quad \text{et} \quad \Delta S \geq \frac{Q}{T_{ext}} \quad \Rightarrow \quad \Delta S \geq \frac{\Delta U + p_{ext}\Delta V}{T_{ext}}$$

$$\text{soit } \Delta U + p_{ext}\Delta V - T_{ext}\Delta S = \Delta G^* \leq 0$$

Toutefois, nous traiterons ce problème comme si le travail reçu par le gaz était $-p_0\Delta V$.

Notons aussi que, pour que le problème soit traitable, il faut supposer la capacité thermique des parois négligeable devant celle des gaz, ce qui est irréaliste ; il faut supposer aussi qu'il existe des parois adiabatiques vis à vis des gaz ; en pratique, de telles parois sont inconcevables, la capacité thermique d'un supposé isolant étant très grande par rapport à celle d'un gaz. Pour qu'une transformation d'un gaz soit adiabatique, il faut qu'elle soit rapide : le gaz alors n'a pas le temps de recevoir de la chaleur, parce que dans des conditions données la chaleur est proportionnelle au temps.

□0. Le titre de cette partie, cas du fluide parfait, est un lapsus pour cas du gaz parfait ; un fluide parfait est un fluide où les forces de contact sont toujours perpendiculaires aux surfaces sur lesquelles elles s'exercent.

$$H = U + pV$$

$$dH = dU + pdV + Vdp = \delta Q + \delta W + pdV + Vdp$$

$$\delta Q = TdS$$

$$\delta W = -pdV$$

$$dH = TdS + Vdp$$

$$dS = \frac{dH - Vdp}{T} = \frac{C_p dT - \frac{RT}{p} dp}{T} = C_p \frac{dT}{T} - R \frac{dp}{p}$$

d'où par intégration la formule demandée.

□1. $\Delta S_1 = -R \ln \frac{p_0}{p}$ du signe de $p - p_0$; ΔS_1 n'est pas nécessairement positif, car la transformation n'est pas adiabatique.

□2. $\Delta U = 0$ car la température est inchangée.

$$Q = -W = p_0 \Delta V = p_0 \left(\frac{RT_0}{p_0} - \frac{RT_0}{p} \right)$$

$$(\Delta S_1)_U = \Delta S_1 - \frac{Q}{T_0} = -R \ln \frac{p_0}{p} - \frac{p_0}{T_0} \left(\frac{RT_0}{p_0} - \frac{RT_0}{p} \right) = R.s \left(\frac{p_0}{p} \right)$$

Etudions la fonction $s(x) = x - 1 - \ln x$ pour laquelle $\frac{ds}{dx} = 1 - \frac{1}{x} > 0$ si $x > 1$

x	0	1	$+\infty$
$\frac{ds}{dx}$		- 0 +	
s		↓ 0 ↑	

Ce tableau de variation montre que $s(x) > 0$ si $x \neq 0$ et donc que la variation de l'entropie de l'univers est positive si $p \neq p_0$, comme il se doit puisque la transformation est irréversible. La variation d'entropie est nulle si $p = p_0$ parce qu'alors il ne se produit rien.

Plus loin, nous utiliserons le développement de Taylor de cette fonction au voisinage de $x = 1$

$$, \text{ soit } s(x) \approx \frac{1}{2} s''(1)(x-1)^2 = \frac{(x-1)^2}{2} .$$

$$\square 3. \Delta S_2 = C_p \ln \frac{T_0}{T}$$

□4. Pour calculer la chaleur reçue par le gaz, ou bien on remarque que lors de la transformation la pression extérieure est constante et égale à la pression initiale et à la pression finale, ce qui permet d'écrire le premier principe en terme d'enthalpie :

$$Q = \Delta H = C_p (T_0 - T)$$

ou bien on raisonne directement :

$$\Delta U = -p_0 \Delta V + Q$$

$$Q = C_v (T_0 - T) + p_0 \left(\frac{RT_0}{p_0} - \frac{RT}{p_0} \right) = C_p (T_0 - T)$$

D'où $(\Delta S_2)_U = \Delta S_2 - \frac{Q}{T_0} = C_p \ln \frac{T_0}{T} - C_p \frac{T_0 - T}{T_0} = C_p \cdot s \left(\frac{T}{T_0} \right)$ qui est positif si $T \neq T_0$, comme il se doit puisque la transformation est irréversible.

□5.

$$\Delta U = -p_0 \Delta V + Q$$

$$Q = C_v (T_0 - T) + p_0 \left(\frac{RT_0}{p_0} - \frac{RT}{p} \right)$$

$$\begin{aligned} (\Delta S)_U &= \Delta S - \frac{Q}{T_0} = C_p \ln \frac{T_0}{T} - R \ln \frac{p_0}{p} - \frac{C_v (T_0 - T) + p_0 \left(\frac{RT_0}{p_0} - \frac{RT}{p} \right)}{T_0} \\ &= C_p \ln \frac{T_0}{T} - R \ln \frac{p_0}{p} - C_v \left(1 - \frac{T}{T_0} \right) + R \left(\frac{p_0}{p} \frac{T}{T_0} - 1 \right) \\ &= (\Delta S_1)_U + R \left(1 - \frac{p_0}{p} \right) + (\Delta S_2)_U + R \left(1 - \frac{T}{T_0} \right) + R \left(\frac{p_0}{p} \frac{T}{T_0} - 1 \right) \\ &= (\Delta S_1)_U + (\Delta S_2)_U + R \left(1 - \frac{p_0}{p} \right) \left(1 - \frac{T}{T_0} \right) \end{aligned}$$

Il n'est donc pas possible d'exprimer $(\Delta S)_U$ en fonction de $(\Delta S_1)_U$ et de $(\Delta S_2)_U$. Toutefois, si les écarts de pression et de température sont petits, la variation d'entropie est approximativement égale à la somme des variations d'entropie dues séparément aux écarts de température et de pression, le terme excédentaire étant d'ordre 2 par rapport aux écarts.

□6. Pour l'atmosphère extérieure, la transformation est réversible, donc

$$\Delta U_s = T_0 \Delta S_s - p_0 \Delta v_s.$$

□7. Pour le gaz :

$$\Delta G^* = \Delta U + p_0 \Delta v - T_0 \Delta S$$

$$\Delta U = Q - p_0 \Delta v \Rightarrow \Delta G^* = Q - T_0 \Delta S$$

$$\Delta S_U = \Delta S - \frac{Q}{T_0} = -\frac{\Delta G^*}{T_0}$$

ΔG^* détecte l'irréversibilité pour les transformations sous pression et température extérieures constantes : pour de telles transformations, il est nul si elles sont réversibles et négatif si elles sont irréversibles.

Pour des transformations comparables (même système et même état initial et final), on peut dire que plus ΔG^* est négatif, plus la transformation est irréversible. Cela n'a aucun sens si l'état initial ou final n'est pas le même. A fortiori, parler de mesurer l'irréversibilité est un abus de langage.

Un avantage de $\Delta G^* \leq 0$ sur $\Delta S_U \geq 0$ tient à ce que le travail récupérable par un chemin réversible est $-\Delta G^*$. Par contre $\Delta S_U \geq 0$ s'applique à toutes les transformations, tandis que $\Delta G^* \leq 0$ n'est valable que pour les transformations sous pression et température extérieures constantes.

On parle de potentiel par analogie avec l'énergie potentielle mécanique : si un corps se meut sous l'action de forces conservatives et dissipatives et s'il va d'une position d'arrêt à une autre position d'arrêt, l'énergie potentielle associée aux forces conservatives a diminué entre ces

deux positions d'arrêt, de même que G^* a diminué lors d'un processus sous température et pression extérieures constantes.

$$\square 8. (\Delta S_1)_U = R(1 - \ln 2) \quad ; \quad (\Delta S_2)_U = C_p(1 - \ln 2)$$

Comme $C_p > R$, on attend du candidat qu'il dise que la transformation 1.2 est plus irréversible que celle de 1.1. En réalisant la transformation de façon réversible, le travail récupérable est plus grand pour 1.2. que pour 1.1.

$\square 9.$ Supposons l'eau à l'état de vapeur ; sa pression est

$$p_i = \frac{RT}{v_i} = \frac{8,3 \times 373}{0,1} = 30960 \text{ Pa}, \text{ qui confirme l'hypothèse de départ, puisque inférieur à une atmosphère.}$$

Dans l'état final, l'eau est partiellement condensée, sinon sa pression serait supérieure à une atmosphère : $x_i = 1$; $x_f < 1$. En négligeant le volume de l'eau liquide,

$$x_f = \frac{p_{sat} v_f}{RT} = \frac{101325 \times 0,01}{8,3 \times 373} = 0,327$$

$\square 10.$ Pour la vaporisation d'une mole d'eau dans les conditions de l'équilibre :

$$\Delta u = \Delta h - p \Delta v = L - RT = 41000 - 8,3 \times 373 = 37900 \text{ J/mol}$$

$$\Delta s = \frac{L}{T} = \frac{41000}{373} = 109,9 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

Pour calculer les variations de l'énergie interne et de l'entropie, on considère le chemin fictif suivant : une compression isotherme fait passer la vapeur d'eau de 30960 Pa à 101325 Pa, puis une condensation partielle a lieu à pression et température constantes.

$$\Delta U = -(1 - 0,327) \times 37900 = -25500 \text{ J}$$

$$\Delta S = -R \ln \frac{p_{sat}}{p_i} - (1 - x_f) \frac{L}{T} = -8,3 \ln \frac{101325}{30960} - (1 - 0,327) \times 109,9 = -83,8 \text{ J/K}$$

$$\Delta G^* = \Delta U + p_0 \Delta V - T \Delta S = -25500 + 10^5 (0,01 - 0,1) + 373 \times 83,8 = -3250 \text{ J}$$

On remarque que ΔG^* est négatif, comme il se doit pour une transformation irréversible sous pression et température extérieures constantes.

$\square 11.$ Comme la pression intérieure 101325 Pa, est un peu supérieure à la pression extérieure 10^5 Pa, le piston se meut spontanément vers la droite ; il faut un opérateur pour l'obliger à se mouvoir vers la gauche.

$$\Delta G^* = \Delta U + p_0 \Delta V - T \Delta S = \Delta x L - p_{sat} \Delta V + p_0 \Delta V - T \frac{L}{T} = (p_0 - p_{sat}) \Delta V$$

$$= -1325 \times (0,003 - 0,01) = 9,3 \text{ J}$$

alors que la variation d'enthalpie libre de l'eau est nulle, puisque la température et la pression sont constantes. La faiblesse de ΔG^* indique que la transformation est presque réversible et son caractère positif montre qu'il faut tout de même fournir un peu de travail pour la réaliser.

$\square 12.$ Il faut imaginer une particule macroscopique, pour laquelle on puisse définir température et entropie. Soit U son énergie (et non pas son énergie interne, qui est l'énergie dans son référentiel, c'est-à-dire la différence entre l'énergie et l'énergie cinétique du mouvement d'ensemble) :

$$dU = \delta W + \delta Q \text{ où } \delta Q = T dS \text{ et } \delta W = \vec{F} \cdot d\vec{r} = \frac{d\vec{p}}{dt} \cdot d\vec{r} = \vec{v} \cdot d\vec{p}, \text{ d'où la formule demandée.}$$

Cette théorie s'applique aussi à la source.

$$\square 13. dG^* = dU - \vec{v}_0 \cdot d\vec{p} - T_0 dS$$

Comme la quantité de mouvement se conserve, $d\vec{p} = -d\vec{p}_s$, d'où

$$dG^* = dU + \vec{v}_0 \cdot d\vec{p}_s - T_0 (dS_U - dS_s) = dU + dU_s - T_0 dS_U$$

Comme l'énergie se conserve, $dU + dU_s = 0$, d'où $dG^* = -T_0 dS_U$ et par intégration la formule demandée.

$\square 14.$ $dG^* = dU - v_0 dp - T_0 dS$ et $dU = v dp + T dS$ montrent que

$$dG^* = (v - v_0) dp + (T - T_0) dS$$

Faisons le changement de variables $p, S \rightarrow p, T$ $dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp$

$$dG^* = \left[v - v_0 + (T - T_0) \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \right] dp + (T - T_0) \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT$$

$$\left(\frac{\partial G^*}{\partial T}\right)_p = (T - T_0) \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p ; \quad \left(\frac{\partial G^*}{\partial p}\right)_T = v - v_0 + (T - T_0) \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$$

A l'équilibre, $G^*(p, T)$ est minimum, sinon une évolution pourrait se produire. Donc

$$\left(\frac{\partial G^*}{\partial T}\right)_p = 0 \text{ et } \left(\frac{\partial G^*}{\partial p}\right)_T = 0 \Rightarrow T = T_0 \text{ et } v = v_0$$

$\square 15.$ $dG^* = 0$

$$\left(\frac{\partial^2 G^*}{\partial T^2}\right)_p = \frac{\partial}{\partial T} \left[(T - T_0) \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \right] = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \text{ car } T = T_0$$

$$\left(\frac{\partial^2 G^*}{\partial p^2}\right)_T = \frac{\partial}{\partial p} \left[v - v_0 + (T - T_0) \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \right] = \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \text{ car } T = T_0$$

$$\left(\frac{\partial^2 G^*}{\partial p \partial T}\right) = \frac{\partial}{\partial p} \left[(T - T_0) \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \right] = 0 \text{ car } T = T_0.$$

$\square 16.$ Comme $G^*(p, T)$ est minimum :

$$\left(\frac{\partial^2 G^*}{\partial T^2}\right)_p > 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p > 0, \text{ donc, à pression constante, l'entropie est fonction croissante de}$$

la température ;

$$\left(\frac{\partial^2 G^*}{\partial p^2}\right)_T > 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T > 0, \text{ donc, à température constante, la vitesse est fonction croissante}$$

de la quantité de mouvement.

$\square 17.$ L'expression relativiste de la quantité de mouvement est compatible avec le

résultat de la question 16 ; en effet, si v croît, mv croît et $\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}$ décroît, donc $\frac{mv}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$

croît.

□18. La transformation est $\begin{cases} p_0 \\ V_0 \\ T_0 \end{cases} \rightarrow \begin{cases} p_f = p_0 T_T / T_0 \\ V_0 \\ T_T \end{cases}$

$$Q = \Delta U = C_V (T_T - T_0)$$

$$\Delta S_U = \Delta S - \frac{Q}{T_T} = C_V \ln \frac{T_T}{T_0} - \frac{C_V (T_T - T_0)}{T_T} = C_V \cdot s \left(\frac{T_0}{T_T} \right)$$

qui est toujours positif, ce qui se doit pour une transformation irréversible.

□19. La première source, de température T_0 , est inutile. L'état final du gaz est le même que dans la question précédente.

Pour une transformation élémentaire, $\Delta S_U = C_V \cdot s \left(\frac{T_k}{T_{k-1}} \right)$, qui est positif et pour la

transformation complète $\Delta S_U = C_V \sum_{k=1}^N s \left(\frac{T_k}{T_{k-1}} \right)$, qui est positif.

□20. Si N tend vers l'infini, l'argument de la fonction $s(x)$ dans l'expression précédente tend vers 1 et l'on peut développer cette fonction comme

$$s(x) \approx \frac{(x-1)^2 s''(1)}{2} = \frac{\left(\frac{T_k}{T_{k-1}} - 1 \right)^2}{2} = \frac{\theta^2}{2T_{k-1}^2}$$

$$\Delta S_U \approx C_V \frac{\theta^2}{2} \sum_{k=1}^N \frac{1}{T_{k-1}^2} \approx C_V \frac{(T_T - T_0)^2}{2(N-1)^2} (N-1) \int_0^1 \frac{dx}{(T_0 + x(T_T - T_0))^2} \approx C_V \frac{T_T - T_0}{2N} \left[\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_T} \right] = \frac{C_V (T_T - T_0)^2}{2NT_T T_0}$$

Si N tend vers l'infini, ΔS_U tend vers zéro comme $1/N$. La transformation tend vers une transformation réversible.

□21. La transformation est $\begin{cases} p_0 \\ V_0 \\ T_0 \end{cases} \rightarrow \begin{cases} p_T \\ V_f = p_0 V_0 / p_T \\ T_0 \end{cases}$.

D'après la première loi de Joule, l'énergie interne est constante, donc

$$Q = -W = p_T \Delta V = p_T \left(\frac{p_0 V_0}{p_T} - V_0 \right) = p_T V_0 \left(\frac{p_0}{p_T} - 1 \right)$$

$$\Delta S_U = \Delta S - \frac{Q}{T_0} = -R \ln \frac{p_T}{p_0} - \frac{p_T V_0 \left(\frac{p_0}{p_T} - 1 \right)}{T_0} = -R \ln \frac{p_T}{p_0} - \frac{p_0 V_0}{T_0} \left(1 - \frac{p_T}{p_0} \right) = R \cdot s \left(\frac{p_T}{p_0} \right)$$

qui est toujours positif, ce qui se doit pour une transformation irréversible.

□22. Supposons qu'on mette successivement en contact le piston avec des milieux extérieurs de pression p_k et qu'on attende que l'équilibre s'établisse avant d'opérer la substitution suivante. Le premier milieu, de pression p_0 , est inutile.

L'état final est le même que dans la question précédente.

Pour chaque étape, $\Delta S_U = R \cdot s\left(\frac{p_k}{p_{k-1}}\right)$ qui est positif.

Pour la transformation complète, $\Delta S_U = R \sum_{k=1}^N s\left(\frac{p_k}{p_{k-1}}\right)$ qui est positif.

□23. Si N tend vers l'infini, l'argument de la fonction $s(x)$ dans l'expression précédente tend vers 1 et l'on peut développer cette fonction en série de Taylor comme

$$s(x) \approx \frac{(x-1)^2 s''(1)}{2} = \frac{\left(\frac{p_k}{p_{k-1}} - 1\right)^2}{2} = \frac{\Pi^2}{2p_{k-1}^2}$$

$$\Delta S_U \approx R \frac{\Pi^2}{2} \sum_{k=1}^N \frac{1}{p_{k-1}^2} \approx R \frac{(p_T - p_0)^2}{2(N-1)^2} (N-1) \int_0^1 \frac{dx}{(p_0 + x(p_T - p_0))^2} \approx R \frac{p_T - p_0}{2N} \left[\frac{1}{p_0} - \frac{1}{p_T} \right] = \frac{R(p_T - p_0)^2}{2N p_T p_0}$$

Si N tend vers l'infini, ΔS_U tend vers zéro comme $1/N$. La transformation tend vers une transformation réversible.

□24. B n'est pas une paroi, mais un piston.

Comme la paroi A est diathermane, dans l'état initial, $T_1 = T_2$.

Dans l'état final, $T_{f1} = T_{f2} = T_T$; $V_{f1} = V_1$; $p_{f1} = p_1 \frac{T_T}{T_1}$; $p_{f2} = p_T$; $V_{f2} = V_2 \frac{T_T}{T_2} \frac{p_2}{p_T}$

Appliquons le premier principe à l'ensemble des deux gaz :

$$Q = \Delta U - W = C_{v1}(T_T - T_1) + C_{v2}(T_T - T_2) + p_T(V_{f2} - V_2)$$

$$\Delta S_U = \Delta S - \frac{Q}{T_T} = C_{v1} \ln \frac{T_T}{T_1} + C_{p2} \ln \frac{T_T}{T_2} - n_2 R \ln \frac{p_T}{p_2} - \frac{C_{v1}(T_T - T_1) + C_{v2}(T_T - T_2) + p_T(V_{f2} - V_2)}{T_T}$$

$$- n_2 R \ln \frac{p_T}{p_2} + n_2 R \frac{T_T - T_2}{T_T} - \frac{p_T V_2}{T_T} \left(\frac{T_T}{T_2} \frac{p_2}{p_T} - 1 \right)$$

$$= C_{v1} \cdot s\left(\frac{T_1}{T_T}\right) + C_{p2} \cdot s\left(\frac{T_2}{T_T}\right) + n_2 R \cdot s\left(\frac{p_T}{p_2}\right) + n_2 R \left(1 - \frac{p_T}{p_2} + 1 - \frac{T_2}{T_T} - 1 + \frac{p_T}{p_2} \frac{T_2}{T_T} \right)$$

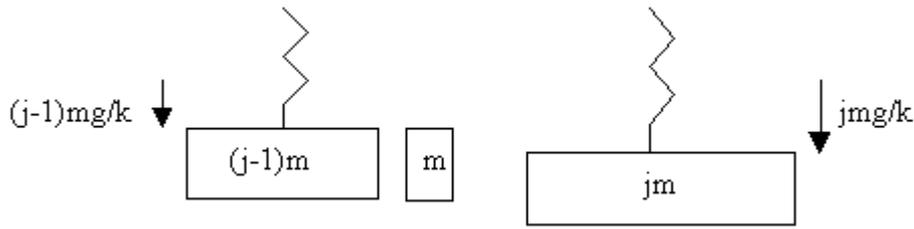
$$= C_{v1} \cdot s\left(\frac{T_1}{T_T}\right) + C_{p2} \cdot s\left(\frac{T_2}{T_T}\right) + n_2 R \cdot s\left(\frac{p_T}{p_2}\right) + n_2 R \left(1 - \frac{p_T}{p_2} \right) \left(1 - \frac{T_2}{T_T} \right)$$

ΔS_U doit être positif ; les trois premiers termes le sont ; le signe du quatrième n'est pas déterminé.

□25. L'irréversibilité est due à la mise en contact thermique de corps de températures différentes et en contact mécanique de gaz de pressions différentes.

□26. Pour diminuer, la création d'entropie, il faudrait mettre en contacts successifs le système avec des corps de pressions ou de températures moins différentes et faire varier plus progressivement la pression et la température.

□27.



Supposons que le système n'échange pas de chaleur ; en appelant U la partie thermique de l'énergie interne, le premier principe pour la j ème transformation élémentaire dessinée ci-dessus s'écrit

$$\Delta(U + \frac{1}{2}kx^2 + mgz) = 0$$

$$\Delta U + \frac{1}{2}k \left(\frac{jmg}{k} \right)^2 - \frac{1}{2}k \left(\frac{(j-1)mg}{k} \right)^2 - jmg \frac{mg}{k} = 0$$

$$\Delta U = \frac{m^2 g^2}{2k} (j^2 - (j-1)^2 - 2j) = \frac{m^2 g^2}{2k}$$

Pour l'ensemble des N étapes, $\Delta U = N \frac{m^2 g^2}{2k} = \frac{M^2 g^2}{2Nk}$

□28. $\Delta S = \frac{\Delta U}{T} = \frac{M^2 g^2}{2NkT}$

□29. Pour la j ème étape, le générateur fournit la charge $\frac{CU}{N}$ sous la tension $\frac{jCU}{N}$,

donc il fournit l'énergie $\frac{CU}{N} \cdot \frac{jU}{N}$; au total il a fourni $\frac{CU^2}{N^2} \sum_{j=1}^N j = \frac{N+1}{2N} CU^2$. Le

condensateur stockant $\frac{1}{2} CU^2$, l'énergie transformée en énergie interne thermique est la différence de ces deux termes (on appelle traditionnellement énergie interne la somme de l'énergie électrique $\frac{1}{2} CU^2$ et l'énergie interne thermique, que l'on n'ose pas appeler U ,

puisque cette notation est attribuée par l'énoncé à la tension), soit $\frac{CU^2}{2N}$ et la variation

d'entropie est $\frac{CU^2}{2NT}$.

□30. Le gaz enfermé ne change pas de température, donc garde la même énergie interne. La chaleur qu'il reçoit est donc l'opposé du travail qu'il reçoit. Si on admet que la pression que lui applique le piston est constante et égale à p_f , il reçoit le travail $-p_f \Delta V$ et donc la chaleur $Q = p_f (V_f - V_i)$.

La variation d'entropie du thermostat que constitue le milieu extérieur est donc

$$(\Delta S)_T = -\frac{Q}{T} = \frac{p_f (V_i - V_f)}{T} = \frac{p_f \left(\frac{RT}{p_i} - \frac{RT}{p_f} \right)}{T} = R \left(\frac{p_f}{p_i} - 1 \right)$$

La variation d'entropie du gaz est $(\Delta S)_G = -R \ln \frac{p_f}{p_i}$.

La variation totale d'entropie est $\Delta S_U = R.s\left(\frac{p_f}{p_i}\right)$

□31. Pendant la k ème étape, $\Delta S_U = R \sum_{k=1}^N s\left(\frac{p_k}{p_{k-1}}\right)$

□32. $s\left(\frac{p_k}{p_{k-1}}\right) \approx \frac{1}{2}\left(\frac{p_k}{p_{k-1}} - 1\right)^2 \approx \frac{\left(\frac{p_f - p_i}{N}\right)^2}{2p_i^2}$. Comme les termes à ajouter sont sensiblement égaux, $\Delta S_U \approx \frac{R(p_i - p_f)^2}{2Np_i^2}$

□33. Notons $u + \frac{1}{2}CU^2$ l'énergie du condensateur ; u est la partie thermique de cette énergie. Cette distinction suppose que C soit indépendant de la température. Alors, u et l'entropie S , fonctions de la seule température, sont liés par $du = TdS$.

Comme la température ne varie pas, la partie thermique de l'énergie interne et l'entropie du condensateur ne varient pas. Le premier et le second principe s'écrivent

$$\frac{1}{2}CU_2^2 - \frac{1}{2}CU_1^2 = W + Q \quad \text{et} \quad 0 \geq \frac{Q}{T} \Rightarrow \Delta S_U = -\frac{Q}{T} = \frac{W - \left(\frac{1}{2}CU_2^2 - \frac{1}{2}CU_1^2\right)}{T} \geq 0$$

Si on augmente brusquement de U_1 à U_2 la tension du générateur alimentant un condensateur, la charge qui circule est $C(U_2 - U_1)$, le travail est $W = U_2.C(U_2 - U_1)$, d'où :

$$\Delta S_U = \frac{U_2 \times C(U_2 - U_1) - \left(\frac{1}{2}CU_2^2 - \frac{1}{2}CU_1^2\right)}{T} = \frac{C(U_2 - U_1)}{T} \left(U_2 - \frac{U_2 + U_1}{2}\right) = \frac{C(U_2 - U_1)^2}{2T}$$

Si l'on passe de U_i à U_f par N variations brusques égales, alors la variation de l'entropie de l'univers est N fois celle d'une opération, soit

$$\Delta S = N \frac{C\left(\frac{U_f - U_i}{N}\right)^2}{2T} = \frac{C(U_f - U_i)^2}{2NT}$$

$$C = \left(\frac{\partial q}{\partial U}\right)_T$$

V est le volume enfermé par le piston et non le volume du piston ; il vaut $V = \frac{RT}{p}$,

$$\text{d'où} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{RT}{p^2} \quad \text{et} \quad (\Delta S_U)_{\text{piston}} = \frac{R(p_i - p_f)^2}{2Np_i^2} = -\frac{(p_i - p_f)^2}{2NT} \times -\frac{RT}{p^2} = -\frac{(p_i - p_f)^2}{2NT} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

Dans les deux formules proposées, U et p jouent des rôles semblables de forces et q et V jouent des rôles semblables de déplacements ; le travail est Udq ou $-pdV$. La différence de signe entre les deux formules est liée au signe qui apparaît dans l'expression du travail.