

Partiel du 23 octobre 2009

Durée : 2h. La rédaction doit être précise et concise. On reportera les numéros des questions et sous-questions sur la copie d'examen. Aucun document n'est autorisé.

Détente réversible et irréversible d'un gaz parfait [12 pts]

Un cylindre d'axe vertical à parois adiabatiques, contient  $n$  moles de gaz parfait. A sa partie supérieure, le cylindre est fermé par un piston adiabatique pouvant coulisser sans frottement. Ce système est soumis à la pression atmosphérique. De plus, le piston a été initialement comprimé en ayant déposé une masse  $M$  sur sa partie supérieure. On note l'état initial du gaz avec la pression  $P_i$ , le volume  $V_i$  et la température  $T_i$ , et l'état final est noté  $(P_f, V_f, T_f)$  (où  $P_f$  est la pression atmosphérique).

1. On retire la masse  $M$  d'un coup, et on laisse le système évoluer jusqu'à l'équilibre. Ce gaz forme-t-il un système isolé? Donner et justifier sans calcul le signe de la variation d'entropie  $\Delta S$ .
2. Ecrire le travail reçu par le gaz. Ecrire l'échange d'énergie thermique et la variation d'énergie interne du gaz. Donnez également une expression de la variation d'énergie interne faisant apparaître le coefficient thermique  $C_V$ .
3. Montrez que pour un gaz parfait,  $C_V = nR/(\gamma - 1)$ , où  $\gamma$  est l'exposant adiabatique.
4. Montrez que l'on peut caractériser l'abaissement de la température du gaz en écrivant  $T_f/T_i = 1 - ax$ , avec  $a = (\gamma - 1)/\gamma$  et  $x$  défini par  $x = \frac{P_i - P_f}{P_i} = 1 - \frac{P_f}{P_i}$ .  
(Remarquer que  $0 < x < 1$ ).
5. Etablir l'expression de l'entropie élémentaire  $dS(T, V)$  d'un gaz parfait, en fonction de  $dT$  et de  $dV$ . Pourquoi peut-on utiliser cette expression pour calculer  $\Delta S$  alors que la transformation étudiée est irréversible?
6. Exprimer  $\Delta S$  en fonction de  $V_i, V_f, T_i$  et  $T_f$ .
7. De l'expression obtenue au précédent déduire le signe de  $\Delta S$ , sachant que  $\forall X > 0, \ln X > 1 - \frac{1}{X}$ .
8. On effectue maintenant la détente de  $P_i$  à  $P_f$  de façon réversible. (L'idée est que l'on enlève à  $M$  de très petites quantités de matière, comme si l'on retirait un à un les grains d'un tas de sable). Etablir l'expression de la nouvelle température rapportée à la température initiale  $T_f'/T_i$ . Comparer graphiquement les variations de  $T_f'/T_i$  et de  $T_f/T_i$  en fonction de  $x$  pour  $a$  fixé.

1. On suppose que la fonction  $S(U, V, N_1, N_2)$  représente l'entropie d'un mélange deux phases (1 et 2) d'un corps pur. On rappelle que le potentiel chimique de la phase 1 peut être défini par  $-T \left( \frac{\partial S}{\partial N_1} \right)_{U, N_2, V}$ ; idem pour la phase 2. Ecrire  $dS$  en explicitant les dérivées partielles de  $S$  par rapport à  $U, V, N_1$  et  $N_2$ .
2. Ecrire  $dS$  lorsque  $U$  et  $V$  sont constants et que les molécules des 2 phases en présence peuvent se transformer l'une en l'autre (avec  $N_1 + N_2 = N$  constante).  
Que se passe-t-il si : (i)  $\mu_1 = \mu_2$ , (ii)  $\mu_1 > \mu_2$  ?
3. On considère un système pour lequel l'entropie du mélange de phase s'écrit comme :

$$S = k_B \ln \left[ \left( \frac{V - b_1 N_1 - b_2 N_2}{v} \right)^{N_1} \left( \frac{V - b_1 N_1 - b_2 N_2}{v} \right)^{N_2} f(U) \right]$$

- (a) En se référant à ce qui a été expliqué en cours, que représentent dans cette expression les constantes  $b_1$  et  $b_2$  ?
- (b) Que représente dans cette expression le facteur  $\left( \frac{V - b_1 N_1 - b_2 N_2}{v} \right)^{N_1}$  ?
- (c) A quoi correspond le facteur  $f(U)$  dans cette expression, tel que décrit en cours ?
4. A partir de la donnée de la fonction d'entropie donnée ci-dessus, calculer le potentiel chimique  $\mu_1$  en fonction de  $T, N_1, N, b_1, b_2$ . (Indication : il est plus facile de dériver le logarithme après l'avoir réécrit comme une somme de termes, en ayant fait "sortir" les exposants de l'argument du logarithme).  
De  $\mu_1$  déduisez une expression analogue pour  $\mu_2$  sans refaire de calcul.
5. Calculez  $\mu_2 - \mu_1$ . Montrez que dans le modèle  $b_1 < b_2$  implique  $\mu_1 < \mu_2$ .
6. Du point précédent décrivez la situation que l'on observe à l'équilibre dans ce système lorsque  $b_1 < b_2$ . Interprétez qualitativement le résultat en termes de maximisation de l'entropie.
7. Comment les phases se répartissent-elles lorsque  $b_1 = b_2$  ?

1. Dans ce système hypothétique la séparation des phases serait dominée par la taille des molécules de phase 1 et 2, et non par l'interaction moléculaire.