

## CHAPITRE 4 : *Deuxième et troisième principe de la thermodynamique. Bilans d'entropie*

Le deuxième principe de la thermodynamique fixe une condition pour le sens de l'évolution d'un système et établit une différence entre les deux types d'échange d'énergie, travail et transfert thermique. Sa formulation fait apparaître une nouvelle fonction d'état du système, l'entropie, dont la valeur, mesurable à l'échelle macroscopique, traduit le caractère désordonné de la matière à l'échelle microscopique.

### 1. La fonction entropie et l'énoncé du deuxième principe

#### 1.1. Source de chaleur et thermostat

- Une source de chaleur est un système fermé qui n'échange de l'énergie que par transfert thermique. **Exemple** : une masse d'eau, l'atmosphère d'un local.
- Un thermostat est une source de chaleur dont la température reste constante (quel que soit la quantité de chaleur prélevée au thermostat pour la fournir au système, la température du thermostat n'est jamais affectée). Exemple : un système suffisamment grand pour que sa variation de température soit très faible et négligeable : l'eau d'un lac, l'atmosphère.

#### 1.2. Expression élémentaire du deuxième principe

##### Enoncé

Pour tout système fermé en contact avec une ou plusieurs source(s) de chaleur, il existe une fonction d'état, notée  $S$  et appelée entropie telle que pour toute évolution infinitésimale de ce système :

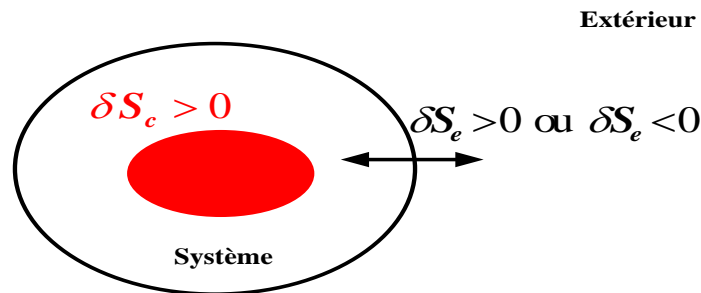
$$dS = \delta S_e + \delta S_c = \frac{\delta Q_e}{T_e} + \delta S_c$$

- $\delta S_e = \delta Q_e / T_e$  est l'entropie échangée par le système au cours de l'évolution infinitésimale réellement mise en jeu.
  - ✓  $\delta Q_e$  = transfert thermique (en J) reçu algébriquement par le système de la part de la ou des source(s) de chaleur.
  - ✓  $T_e$  = température (en K) de la ou des source(s) de chaleur.
- $\delta S_c$  = l'entropie créée au cours de l'évolution infinitésimale. Elle est nulle dans le cas d'une évolution réversible, positive pour une évolution quelconque.

- l'entropie s'exprime en  $J \cdot K^{-1}$ . Elle n'est pas une forme d'énergie
- l'entropie est une grandeur additive (extensive) :

$$S(\Sigma_1 \cup \Sigma_2) = S(\Sigma_1) + S(\Sigma_2)$$

On peut illustrer le deuxième principe par la figure suivante :



### ➤ Conséquences

- Si l'évolution est réversible on a :

$$\begin{cases} dS^{\text{rev}} = \delta S_e^{\text{rev}} = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T_e} \\ \delta S_c^{\text{rev}} = 0 \end{cases}$$

- ✓ Entre deux états A et B :

$$S(B) - S(A) = \int_A^B \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T_e}$$

- Si l'évolution est irréversible :

Il n'y a plus d'égalité des deux termes

$$\delta S_c^{\text{irrev}} > 0 \Rightarrow dS^{\text{irrev}} > \frac{\delta Q_{\text{irrev}}}{T_e}$$

## 1.3. Expression intégrée du deuxième principe

Pour tout système fermé en contact avec une ou plusieurs sources de chaleur, il existe une fonction d'état notée  $S$  et appelée entropie telle que pour toute évolution de ce système d'un état A à un état B :

$$\Delta S_A^B = S_B(\text{final}) - S_A(\text{initial}) = S_e + S_c$$

- $S_e$  = l'entropie échangée par le système

$$S_e = \int_A^B \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T_e}$$

- $S_c$  = l'entropie créée

## 2. Evolutions réversibles et irréversibles

## 2.1. Différence entre évolutions réversibles et irréversibles

- Si l'évolution est réversible, à chaque étape de l'évolution :
- La température  $T$  du système est égale à la température  $T_e$  de la source de chaleur considérée
  - La création d'entropie est nulle
  - L'entropie échangée est égale à :

$$\Delta S_A^B = S_e = \int_A^B \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T_e}$$

- Si l'évolution est irréversible, il n'est plus possible de définir des états d'équilibre intermédiaires :
- L'entropie créée est positive
  - L'entropie échangée est égale à :

$$S_e = \int_A^B \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T_e}$$
$$\Delta S_A^B > S_e$$

L'entropie échangée  $S_e$  se calcule à partir de l'évolution réelle entre l'état initial et l'état final (car fonction d'état). La variation d'entropie  $\Delta S_A^B$  se calcule à partir d'une évolution réversible entre ces deux mêmes états. L'entropie créée est déduite par :

$$S_c = \Delta S_A^B - S_e$$

On admet la propriété suivante :

**Si l'entropie créée est nulle, l'évolution est réversible. Si elle est positive, elle est irréversible.**

## 2.2. Causes d'irréversibilité

Les causes d'irréversibilité sont les phénomènes physiques qui empêchent lors d'une évolution d'imaginer une évolution inverse ou de définir des états d'équilibre intermédiaires entre l'état initial et final. Exemples : les forces de frottement, détente dans le vide, mélange de deux gaz.

## 3. Systèmes isolés

### 3.1. Application du deuxième principe aux systèmes isolés

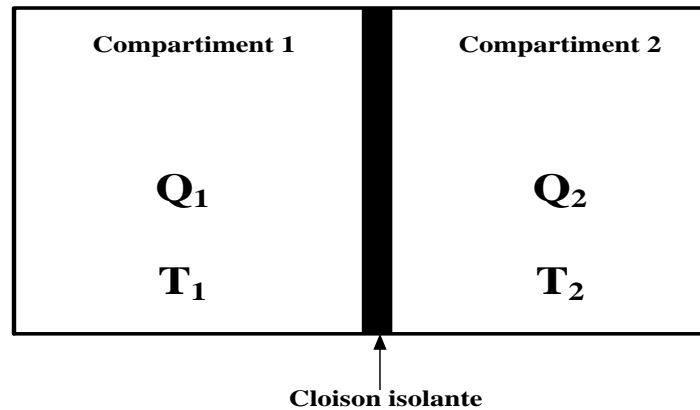
Un système fermé est isolé lorsqu'il n'échange ni matière, ni énergie avec le milieu extérieur. Dans ce cas on a :

$$\delta Q_e = 0 \Rightarrow S_e = 0 \Rightarrow \Delta S_A^B = S_c \geq 0 \Rightarrow \text{évolution irréversible}$$

L'entropie d'un système isolé ne peut donc qu'augmenter lors d'une évolution irréversible

### 3.2. Transfert spontanée de chaleur

Soit un système isolé en deux compartiments (à température différente  $T_1 > T_2$ ) par une cloison isolante (adiabatique).



Si on enlève la cloison, dans quel sens va s'écouler la chaleur ? Pour cela déterminons le signe de  $Q_1$  et  $Q_2$ . On a :

$$dS_1 = \frac{dQ_1}{T_1} \quad \text{et} \quad dS_2 = \frac{dQ_2}{T_2}$$

$$\Delta S_1 = \frac{Q_1}{T_1} \quad \text{et} \quad \Delta S_2 = \frac{Q_2}{T_2}$$

$$\Delta U = Q_1 + Q_2 = 0 \Rightarrow Q_1 = -Q_2$$

Du fait que le système global est isolé et en appliquant le 2<sup>nd</sup> principe on a :

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} > 0$$

$$Q_1 = -Q_2 \Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_1}{T_2} > 0 \Rightarrow Q_1 \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) > 0$$

$$T_1 > T_2 \Rightarrow \frac{1}{T_1} < \frac{1}{T_2} \Rightarrow \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} < 0 \Rightarrow Q_1 < 0$$

$$Q_1 = -Q_2 \Rightarrow Q_2 > 0$$

D'après ce qui précède on conclut que la chaleur est cédée par le compartiment 1 et reçue par le compartiment 2. Le 2<sup>nd</sup> principe explique donc le sens privilégié et irréversible de l'écoulement de la chaleur des hautes températures vers les basses températures. Ce processus irréversible de transfert de chaleur se poursuivra jusqu'à l'égalité des températures dans les deux compartiments : alors l'entropie du système isolé sera maximale et on aura atteint l'équilibre.

### 3.3. Variation d'entropie du thermostat

Un thermostat restant à température constante, ses évolutions sont réversibles. Une variation d'entropie élémentaire d'un thermostat s'exprime :

$$dS_{th} = -\frac{\delta Q_e}{T_e}$$

En intégrant pour l'ensemble de l'évolution on a :

$$\Delta S_{th} = -\frac{Q_e}{T_e}$$

La seule variation qui apparaisse dans le thermostat est due à l'échange avec le système. Le signe - vient du fait que  $\delta Q_e$  est la quantité de chaleur reçue par le système donc le thermostat reçoit quant à lui  $-\delta Q_e$ .

## 4. Pression et température thermodynamique

### 4.1. Identités thermodynamiques

On sait que  $dU = \delta Q + \delta W$  et  $\delta W = -PdV$  on a  $\delta Q = dU + PdV$

Le 2<sup>nd</sup> principe de la thermodynamique implique que  $dS = \delta Q/T$

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \Rightarrow \delta Q = TdS = dU + PdV$$

Il vient pour la **1<sup>ère</sup> identité thermodynamique** :

$$\boxed{dU = TdS - PdV}$$

D'autre part on sait que  $H = U + PV$

$$H = U + PV \Rightarrow dH = dU + PdV + VdP = TdS - PdV + PdV + VdP$$

Il vient pour la **2<sup>ème</sup> identité thermodynamique** :

$$\boxed{dH = TdS + VdP}$$

D'après le théorème de Schwartz

$$dK = Adx + Bdy \Rightarrow \left(\frac{\partial A}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial B}{\partial x}\right)_y$$

Puisque  $dU = TdS - PdV$ , il vient pour la **1<sup>ère</sup> égalité de Maxwell** :

$$\boxed{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V}$$

Comme  $dH = TdS + VdP$ , il vient pour la **2<sup>ème</sup> égalité de Maxwell** :

$$\boxed{\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = +\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P}$$

## 4.2. Pression et température thermodynamique

D'après ce qui précède les deux variables naturelles de  $U$  sont  $S$  et  $V$  donc  $U = f(S, V)$ .

$dU$  étant une différentielle totale exacte on a :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV$$

Par identification à la 1<sup>ère</sup> identité thermodynamique il vient :

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \quad \text{ou} \quad \frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V$$

Comme  $T$  est toujours positif pour un système, l'énergie interne d'un système croît avec l'entropie. Inversement aussi, l'entropie d'un système croît avec son énergie interne.

On a aussi toujours par identification à la 1<sup>ère</sup> identité thermodynamique :

$$P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$$

### Exercice d'application : Entropie d'un gaz parfait

$$dU = TdS - PdV \Rightarrow dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV$$

$$dU = C_V dT \Rightarrow dS = C_V \frac{dT}{T} + \frac{P}{T}dV$$

Pour un gaz parfait  $PV = nRT$

$$PV = nRT \Rightarrow \frac{P}{T} = \frac{nR}{V} \Rightarrow dS = C_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

$$\Delta S = \int_{\text{initial}}^{\text{final}} dS = C_V \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} + nR \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V}$$

Il vient :

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T_f}{T_i} + nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

Une autre expression de  $\Delta S$

$$dH = TdS + VdP \Rightarrow dS = \frac{1}{T}dH - \frac{V}{T}dP$$

$$dH = C_P dT \Rightarrow dS = C_P \frac{dT}{T} - \frac{V}{T}dP$$

Pour un gaz parfait  $PV = nRT$

$$PV = nRT \Rightarrow \frac{V}{T} = \frac{nR}{P} \Rightarrow dS = C_P \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P}$$

$$\Delta S = \int_{initial}^{final} dS = C_p \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} - nR \int_{P_i}^{P_f} \frac{dP}{P}$$

Il vient :

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_f}{T_i} - nR \ln \frac{P_f}{P_i}$$

- Pour une transformation isochore ( $V = cte$ )

$$V = cte \Rightarrow V_i = V_f \Rightarrow \Delta S = C_V \ln \frac{T_f}{T_i} + nR \ln \frac{V_i}{V_i} = C_V \ln \frac{T_f}{T_i} + nR \ln 1$$

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T_f}{T_i}$$

- Pour une transformation isotherme ( $T = cte$ )

$$T = cte \Rightarrow T_i = T_f \Rightarrow \Delta S = C_V \ln \frac{T_i}{T_i} + nR \ln \frac{V_f}{V_i} = C_V \ln 1 + nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$$T = cte \Rightarrow P_i V_i = P_f V_f \Rightarrow \frac{P_i}{P_f} = \frac{V_f}{V_i}$$

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i} = nR \ln \frac{P_i}{P_f} = -nR \ln \frac{P_f}{P_i}$$

- Pour une transformation isobare ( $P = cte$ )

$$P = cte \Rightarrow P_i = P_f \Rightarrow \Delta S = C_p \ln \frac{T_f}{T_i} - nR \ln \frac{P_i}{P_i} = C_p \ln \frac{T_f}{T_i} - nR \ln 1$$

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_f}{T_i}$$

- Pour une transformation isentropique ( $S = cte$ )

$$S = cte \Rightarrow Q = 0 \Rightarrow \Delta S = 0$$

## 5. Calcul de la différence d'entropie entre deux états

### 5.1. Transformation réversible

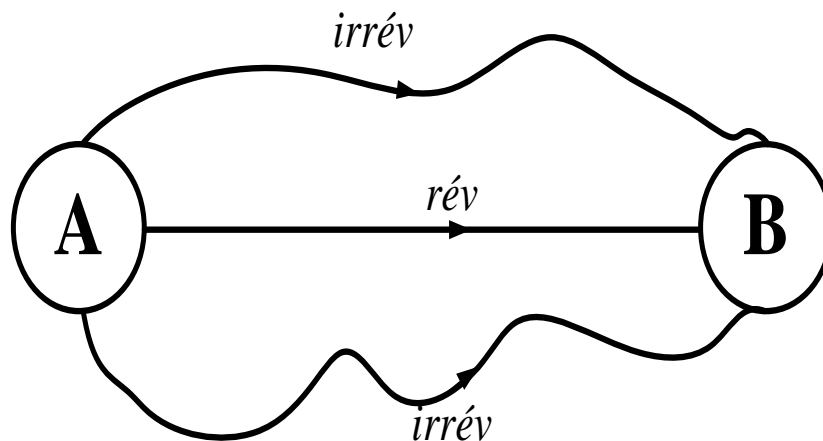
$$dS_c^{rev} = 0 \Rightarrow dS_e^{rev} = \frac{\delta Q}{T} \Rightarrow dS^{rev} = \frac{\delta Q}{T}$$

$$S_B(\text{final}) - S_A(\text{initial}) = \int_A^B \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$$

## 5.2. Transformation irréversible

$$dS_{\text{irrev}} > \frac{\delta Q_{\text{irrev}}}{T}$$

Il n'est plus possible d'utiliser une telle relation pour calculer la différence d'entropie d'une transformation faisant passer le système d'un état  $A$  à un état  $B$ .



Il suffira pour calculer la variation d'entropie d'un système entre deux états  $A$  et  $B$  d'imaginer une transformation réversible allant de  $A$  vers  $B$ .

## 5.3. Détente isotherme réversible

La différence d'entropie associée à la détente réversible isotherme d'une mole de gaz de  $V_i$  à  $V_f$  ( $V_f > V_i$ ) lorsque la pression passe de  $P_i$  à  $P_f$  est :

$$dS = dS_e + dS_c$$

Si  $\delta Q_{\text{rev}}$  est la quantité de chaleur élémentaire prise au thermostat on a :

$$dS_e = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$$

Comme la détente est réversible, la variation élémentaire de création d'entropie est nulle :  $dS_c = 0$ .

$$dS_c = 0 \Rightarrow dS = dS_e \Rightarrow \Delta S = \int_{\text{initial}}^{\text{final}} dS_e = \int_{\text{initial}}^{\text{final}} \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$$

La détente étant isotherme ( $T = \text{cte}$ )

$$T = \text{cte} \Rightarrow T_i = T_f = T \Rightarrow \Delta S = \frac{1}{T} \int_{\text{initial}}^{\text{final}} \delta Q_{\text{rev}} = \frac{Q_{\text{rev}}}{T}$$



Lors d'une transformation isotherme

$$Q_{\text{rev}} = -W = RT \ln \frac{V_f}{V_i}$$
$$\Delta S = \frac{Q_{\text{rev}}}{T} \Rightarrow \Delta S = \frac{RT}{T} \ln \frac{V_f}{V_i} = R \ln \frac{V_f}{V_i}$$
$$T = \text{cte} \Rightarrow P_i V_i = P_f V_f \Rightarrow \frac{P_i}{P_f} = \frac{V_f}{V_i}$$

Il vient :

$$\Delta S = R \ln \frac{V_f}{V_i} = R \ln \frac{P_i}{P_f}$$

Pendant une détente  $P_f < P_i$  ce qui implique  $\Delta S > 0$ . L'entropie étant une fonction d'état, cette quantité est la même quelque soit le chemin suivi que celui soit réversible ou pas.

#### 5.4. Détente isotherme irréversible

$$\text{irréversible} \Rightarrow dS_e = \frac{\delta Q_{\text{irrev}}}{T} \quad \text{et} \quad dS_c > 0$$

L'entropie est une fonction d'état et les états initial et final sont les mêmes que ceux envisagés dans le cas de la détente isotherme réversible. Seul le chemin suivi change mais la différence d'entropie entre l'état initial et l'état final est la même que celle calculée précédemment.

$$\Delta S = R \ln \frac{V_f}{V_i} = R \ln \frac{P_i}{P_f} = \int_{\text{initial}}^{\text{final}} dS_e + \int_{\text{initial}}^{\text{final}} dS_c = S_e + S_c$$
$$S_c = \Delta S - S_e = R \ln \frac{P_i}{P_f} - \frac{Q_{\text{irrev}}}{T} > 0 \Rightarrow Q_{\text{irrev}} < RT \ln \frac{P_i}{P_f}$$

La quantité de chaleur que l'on peut prélever au thermostat est donc :

$$0 < Q_{\text{irrev}} < RT \ln \frac{P_i}{P_f}$$

**La quantité de chaleur maximale que le système peut recevoir lors d'une détente ne peut excéder la chaleur trouvée pour une détente réversible.**

#### 5.5. Refroidissement isobare réversible

Les variations élémentaires d'entropie associée au refroidissement isobare d'un système thermodynamique passant de  $T_i$  à  $T_f$  sont données :

Comme la détente est réversible, la variation élémentaire de création d'entropie est nulle :  $dS_c = 0$ .

$$dS_c = 0 \Rightarrow dS = dS_e \Rightarrow \Delta S = \int_{\text{initial}}^{\text{final}} dS_e = \int_{T_i}^{T_f} \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$$

Comme la pression est constante :  $\delta Q_{\text{rev}} = C_p dT$  pour un gaz parfait :

$$\Delta S = \int_{T_i}^{T_f} \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} \Rightarrow \Delta S = C_p \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} = \Delta S = C_p \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_f}{T_i}$$

## 5.6. Refroidissement isobare irréversible

$$\text{irréversible} \Rightarrow dS_e = \frac{\delta Q_{\text{irrev}}}{T} \quad \text{et} \quad dS_c > 0$$

La différence d'entropie  $\Delta S$  est la même que celle calculée dans le cas réversible car les états initial et final sont les mêmes :

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_f}{T_i}$$

La variation d'entropie interne

$$S_c = \Delta S - S_e = C_p \ln \frac{T_f}{T_i} - \int_{\text{initial}}^{\text{final}} \frac{\delta Q_{\text{irrev}}}{T} > 0$$

$$\int_{\text{initial}}^{\text{final}} \frac{\delta Q_{\text{irrev}}}{T} < C_p \ln \frac{T_f}{T_i}$$

## 6. Entropie d'une phase condensée indilatable et incompressible

Par extensivité, l'entropie d'un échantillon d'une phase condensée de quantité de matière  $n$  et de masse  $m$  est :

$$S = n S_m(T) = m s(T)$$

où  $S_m(T)$  est l'entropie molaire et  $s(T)$  l'entropie massique à la température  $T$  de l'échantillon.

L'entropie molaire  $S_m$  et l'entropie massique  $s$  d'une phase condensée et indilatable ne dépendent que de sa température (elles ne dépendent pas de la pression) et s'écrivent :

$$S_m(T) = C_m \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) + S_{m0}$$

où  $C_m$  est la capacité thermique molaire et  $S_{m0}$  est l'entropie molaire à la température  $T_0$  ;

$$s(T) = c \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) + s_0$$

où  $c$  est la capacité thermique massique et  $s_0$  est l'entropie massique à la température  $T_0$  ;

## 7. Entropie d'un système diphasé

### 7.1. Expression de l'entropie

On considère un échantillon d'un corps pur sous deux phases  $I$  et  $II$ , de masse  $m$  et quantité de matière  $n$ . On appelle  $x_{II}$  la fraction molaire (et massique) de la phase  $II$  dans le système. Par additivité de l'entropie on a :

$$S = n (S_{m,I} + x_{II} (S_{m,II} - S_{m,I})) = m (s_I + x_{II} (s_{II} - s_I))$$

### 7.2. Entropies de changement d'état

On appelle **entropie molaire de changement d'état**  $\Delta_{I-II} S_m$  la variation d'entropie au cours de la transformation d'une mole de corps pur de l'état  $I$  à l'état  $II$  en un point du plan  $(P, T)$  où les phases coexistent, soit :

$$\Delta_{I-II} S_m = S_{m,II} - S_{m,I}$$

$\Delta_{I-II} S_m$  se mesure en  $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

On appelle **entropie massique de changement d'état**  $\Delta_{I-II} s$  la variation d'entropie au cours de la transformation d'un kilogramme de corps pur de l'état  $I$  à l'état  $II$  en un point du plan  $(P, T)$  où les phases coexistent, soit :

$$\Delta_{I-II} s = s_{II} - s_I$$

$\Delta_{I-II} h$  se mesure en  $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

Les entropies molaire et massique de changement d'état ne dépendent que de la température  $T$  puisque la pression est imposée par la condition d'équilibre de diffusion  $P = P_{I-II}(T)$  nécessaire à la coexistence à l'équilibre des phases  $I$  et  $II$ .

L'entropie d'un échantillon de corps pur diphasé, comportant les phases  $I$  et  $II$ , peut se mettre sous les formes suivantes :

$$S = n (S_{m,I} + x_{II} \Delta_{I-II} S_m) = m (s_I + x_{II} \Delta_{I-II} s)$$

### 7.3. Variation d'entropie au cours d'un changement d'état isotherme et isobare

On considère une transformation d'un échantillon de corps pur de masse totale  $m$  passant d'un état d'équilibre où il se trouve dans les phases  $I$  et  $II$  décrit par les variables d'état  $(T_0, P_0, x_{II,i})$  à un état d'équilibre final du même type décrit par les variables  $(T_0, P_0, x_{II,f})$ .

La variation d'entropie est :

$$S = m(s_I + x_{II,f}\Delta_{I-II}S) - m(s_I + x_{II,i}\Delta_{I-II}S) \Rightarrow \Delta S = m(x_{II,f} - x_{II,i})\Delta_{I-II}S$$

En utilisant les entropies molaires et la quantité de matière on trouve de la même manière :

$$\Delta S = n(x_{II,f} - x_{II,i})\Delta_{I-II}S_m$$

## 7.4. Lien entre l'enthalpie et l'entropie de changement d'état

L'enthalpie de changement d'état et l'entropie de changement d'état, massiques ou molaires, à la température  $T$  sont liées par la relation :

$$\Delta_{I-II}h(T) = T\Delta_{I-II}s(T) \quad \text{ou} \quad \Delta_{I-II}H_m(T) = T\Delta_{I-II}S_m(T)$$

## 7.5. Entropie et désordre moléculaire

Les enthalpies et entropie molaires de fusion d'un corps pur sont ainsi reliés par :

$$\Delta_{\text{fus}}S_m = \frac{1}{T_{\text{fus}}}\Delta_{\text{fus}}H_m$$

Or l'expérience montre que  $\Delta_{\text{fus}}H_m > 0$  : il faut apporter de l'énergie (par exemple par transfert thermique) pour provoquer une fusion. Donc  $\Delta_{\text{fus}}S_m > 0$  : à la température de fusion, l'entropie molaire du liquide  $S_{m,L}$  est supérieure à l'entropie molaire du solide  $S_{m,S}$ . Ceci correspond au fait que le liquide est moins ordonné que le solide et que l'entropie augmente avec le désordre moléculaire.

De la même manière :

$$\Delta_{\text{vap}}S_m = \frac{1}{T_{\text{vap}}}\Delta_{\text{vap}}H_m > 0 \Rightarrow S_{m,G} > S_{m,L}$$

Ce qui correspond au fait que le gaz est plus désordonné que le liquide.

## 8. Exemples de bilans d'entropie

### 8.1. Méthode générale

Estimer l'irréversibilité d'une évolution impose de déterminer la valeur de l'entropie créée. On procède comme suit :

1. Calcul de l'entropie échangée  $S_e$  pour l'évolution réelle mise en jeu (elle est nulle si le système considéré est isolé)
2. Calcul de la variation d'entropie  $\Delta S$  du système en envisageant une évolution réversible du même état initial au même état final
3. Calcul de l'entropie créée  $S_c = \Delta S - S_e$
4. Les causes d'irréversibilité

## 8.2. Application 1 : Système en contact avec un ou plusieurs thermostat(s)

Un solide de capacité thermique  $C$  initialement à la température  $T_i$  est mis au contact d'un thermostat de température  $T_e$  du thermostat. Lors de l'évolution, le solide reçoit un transfert thermique :

$$Q = \Delta U = C(T_e - T_i)$$

- L'entropie échangée s'exprime :

$$S_e = \int_{T_i}^{T_e} \frac{\delta Q}{T_e} = \frac{1}{T_e} \int_{T_i}^{T_e} \delta Q = \frac{1}{T_e} \int_{T_i}^{T_e} C dT = C \frac{T_e - T_i}{T_e}$$

$$S_e = C \frac{T_e - T_i}{T_e}$$

- La variation d'entropie du solide s'obtient en envisageant une évolution réversible de  $T_i$  à  $T_e$ . Le solide reçoit  $\delta Q = dU = C dT$

$$\Delta S = \int_{T_i}^{T_e} \frac{\delta Q}{T} = \int_{T_i}^{T_e} \frac{C dT}{T} = C \int_{T_i}^{T_e} \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S = C \ln \frac{T_e}{T_i}$$

- L'entropie créée s'écrit :

$$S_c = \Delta S - S_e = C \ln \frac{T_e}{T_i} - C \frac{T_e - T_i}{T_e} = C \left( \ln \frac{T_e}{T_i} - 1 + \frac{T_i}{T_e} \right)$$

$$S_c > 0 \Rightarrow \text{L'évolution est irréversible}$$

- Il y a irréversibilité par transfert thermique

## 8.3. Application 2 : Contact de 2 solides de températures différentes

On met en contact 2 solides de capacités thermiques  $C_1$  et  $C_2$  de températures initiales respectives  $T_{10}$  et  $T_{20}$ . Par transfert thermique on obtient à l'équilibre une température finale  $T_f$  commune aux 2 solides. L'ensemble constitue un système isolé pour lequel :

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = C_1(T_f - T_{10}) + C_2(T_f - T_{20}) = 0$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = S_c > 0$$

De la conservation de l'énergie interne on tire :

$$T_f = \frac{C_1 T_{10} + C_2 T_{20}}{C_1 + C_2}$$

Si  $C_1 = C_2$ , il vient :

$$T_f = \frac{T_{10} + T_{20}}{2}$$

Le calcul des variations d'entropie  $\Delta S_1$  et  $\Delta S_2$  s'effectue en imaginant des évolutions réversibles entre les mêmes états et en remarquant qu'en l'absence de travail échangé  $\delta Q = dU = CdT$ . On a :

$$\Delta S_1 = \int_{T_{10}}^{T_f} \frac{\delta Q_1}{T_1} = \int_{T_{10}}^{T_f} \frac{dU_1}{T_1} = \int_{T_{10}}^{T_f} \frac{C_1 dT_1}{T_1}$$

$$\Delta S_1 = C_1 \ln \frac{T_f}{T_{10}}$$

$$\Delta S_2 = \int_{T_{10}}^{T_f} \frac{\delta Q_2}{T_2} = \int_{T_{10}}^{T_f} \frac{dU_2}{T_2} = \int_{T_{10}}^{T_f} \frac{C_2 dT_2}{T_2}$$

$$\Delta S_2 = C_2 \ln \frac{T_f}{T_{20}}$$

Puisque  $\Delta S = S_c$  on a :

$$S_c = \Delta S_1 + \Delta S_2 = C_1 \ln \frac{T_f}{T_{10}} + C_2 \ln \frac{T_f}{T_{20}}$$

$S_c > 0 \Rightarrow$  l'évolution est irréversible : il y a irréversibilité par transfert thermique

Si  $C_1 = C_2 = C$ , il vient :

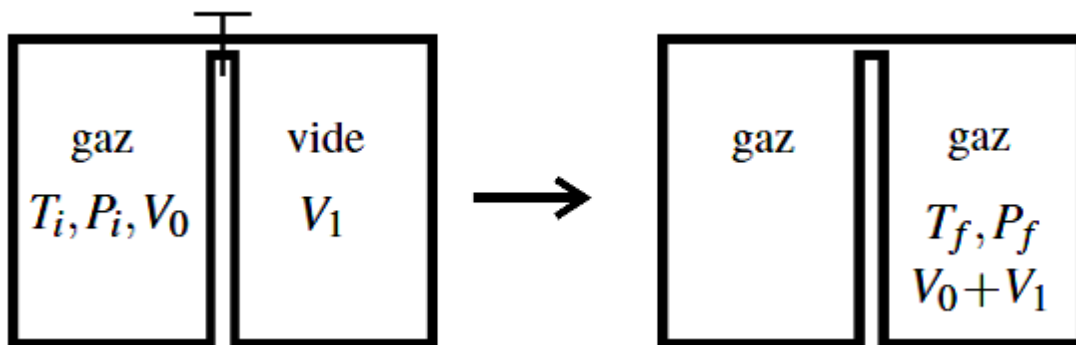
$$S_c = C \ln \left( \frac{T_f^2}{T_{10} T_{20}} \right) = C \ln \left[ \frac{(T_{10} + T_{20})^2}{4 T_{10} T_{20}} \right]$$

$S_c > 0 \Rightarrow$  l'évolution est encore irréversible.

### 8.4. Application 3 : Détente de Joule Gay-Lussac

Lors de la détente de Joule Gay-Lussac un gaz contenu dans un récipient de volume  $V_0$  se détend dans un récipient de volume  $V_1$  initialement vide. L'ensemble est thermiquement isolé et les parois des récipients sont rigides. La détente s'effectue à énergie interne constante :

$$\Delta U = 0$$



La température étant constante implique :

$$Q_{\text{rev}} = -W = nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$$T = \text{cte} \Rightarrow T_i = T_f = T \Rightarrow \Delta S = \frac{1}{T} \int_{\text{initial}}^{\text{final}} \delta Q_{\text{rev}} = \frac{Q_{\text{rev}}}{T}$$

$$\Rightarrow \Delta S = \frac{nRT}{T} \ln \frac{V_f}{V_i} = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

Puisque  $V_f = V_0 + V_1$  et que  $V_i = V_0$ , il vient :

$$\Delta S = nR \ln \left( \frac{V_0 + V_1}{V_0} \right)$$

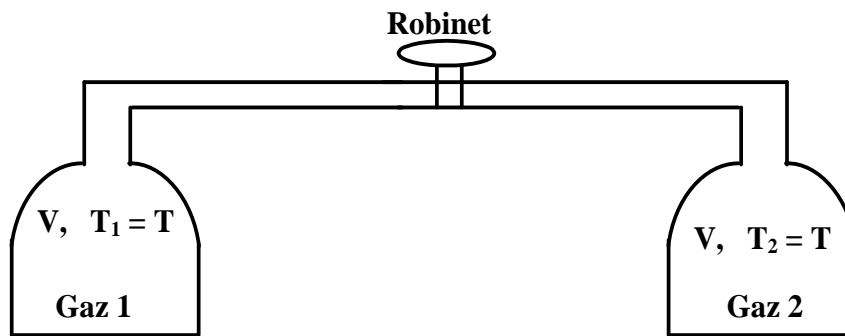
L'ensemble est un système isolé donc :

$$S_c = \Delta S = nR \ln \left( \frac{V_0 + V_1}{V_0} \right)$$

$S_c > 0 \Rightarrow$  l'évolution est irréversible.

### 8.5. Application 4 : Mélange de deux gaz parfaits

Deux gaz parfaits différents sont contenus dans 2 récipients de même volume. Les 2 gaz sont initialement à la même température et l'ensemble est parfaitement calorifugé.



Soit  $T_f$  la température finale commune aux 2 gaz lorsqu'on ouvre le robinet.

- Le système est isolé :

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = C_{V1}(T_f - T_1) + C_{V2}(T_f - T_2) = 0$$

Si  $C_{V1} = C_{V2} = C$ , on a :

$$T_f - T_1 + T_f - T_2 = 2T_f - 2T = 0 \Rightarrow T_f = T$$

- Calcul des variations d'entropie  $\Delta S_1$  et  $\Delta S_2$

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

Puisque  $V_f = 2V$  et que  $V_i = V$ , il vient :

$$\Delta S_1 = nR \ln \frac{2V}{V} = nR \ln 2$$

$$\Delta S_2 = nR \ln \frac{2V}{V} = nR \ln 2$$

- L'entropie créée

Le système total est isolé d'où :

$$S_c = \Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = nR \ln 2 + nR \ln 2$$

$$S_c = 2nR \ln 2$$

$S_c > 0 \Rightarrow$  le mélange parfait de 2 gaz parfaits est irréversible

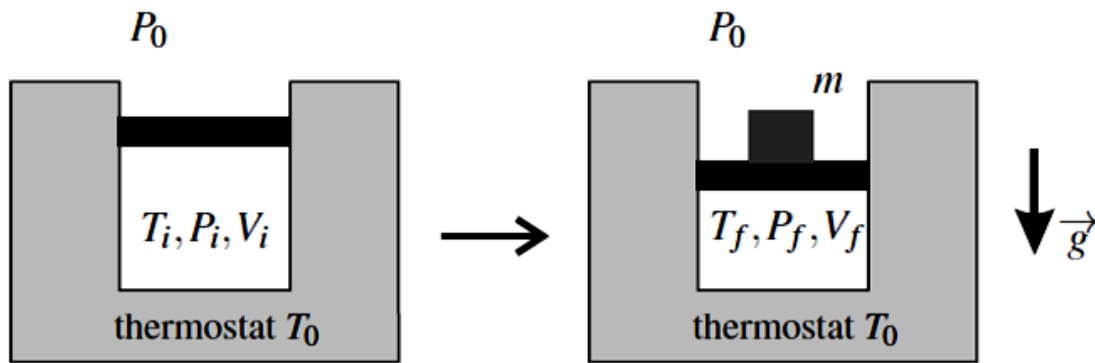
## 8.6. Application 5 : Compression d'un gaz parfait

### 8.6.1. Compression monotherme et irréversible

Un gaz supposé parfait et de rapport des capacités thermiques  $\gamma$  indépendant de la température, est contenu dans un récipient maintenu à la température  $T_0$  fermé par un piston adiabatique (c'est-à-dire qui ne laisse pas passer le transfert thermique), de surface  $S$  et de masse négligeable.



Dans l'état initial il y a équilibre, les paramètres d'état du gaz sont  $(T_i, P_i, V_i)$ . On rompt cet équilibre en posant une masse  $m$  sur le piston. Le système évolue vers un nouvel état d'équilibre  $(T_f, P_f, V_f)$ .



On prend pour système le gaz et le piston. On appelle  $n$  la quantité de gaz. La transformation est monotherme car le gaz ne reçoit de transfert thermique que du thermostat de température  $T_0$ . Elle n'est pas isotherme car elle est brutale et que la température du gaz n'est pas toujours définie.

On doit préciser les états initial et final du système. Dans l'état initial, comme dans l'état final, la condition d'équilibre thermique impose :  $T_i = T_0 = T_f$ .

La condition d'équilibre mécanique du piston s'écrit :

- dans l'état initial :  $P_i = P_0$
- dans l'état final :  $P_f = P_0 + mg/S$

L'état du gaz parfait donne :

$$V_i = \frac{nRT_0}{P_0} \text{ et } V_f = \frac{nRT_0}{P_0 + \frac{mg}{S}}$$

La variation d'entropie du gaz est :

$$\Delta S = \frac{\gamma n R}{\gamma - 1} \ln \frac{T_f}{T_i} - n R \ln \frac{P_f}{P_i} = -n R \ln \left( 1 + \frac{mg}{P_0 S} \right)$$

Le transfert thermique s'obtient par application du premier principe, avec ici  $\Delta E_c = 0 : Q = \Delta U - W$ .  $\Delta U = 0$  parce que  $T_i = T_f$  et que l'énergie interne du gaz parfait ne dépend que de sa température (première loi de joule), donc  $Q = -W$ . Pour calculer le travail on peut remarquer que le poids de la surcharge correspond à un supplément de pression  $\frac{mg}{S}$  sur le

piston. La transformation est donc monobare avec  $P_{ext} = P_0 + \frac{mg}{S}$  et le travail donné par la

formule  $W = -P_{ext}(V_f - V_i)$ . Ainsi :

$$Q = -W = \left(P_0 + \frac{mg}{S}\right)(V_f - V_i) = \left(P_0 + \frac{mg}{S}\right)nRT_0 \left(\frac{1}{P_0 + \frac{mg}{S}} - \frac{1}{P_0}\right) = -nRT_0 \frac{mg}{P_0 S}$$

- L'entropie échangée est  $S_e = \frac{Q}{T_0}$  puisque la surface du système à travers laquelle le transfert thermique passe est à la température  $T_0$ , soit :

$$S_e = -nR \frac{mg}{P_0 S}$$

- L'entropie créée s'écrit :

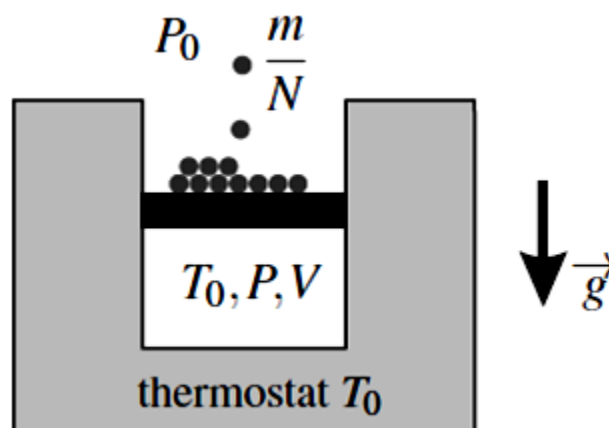
$$S_c = \Delta S - S_e = nR \left( \frac{mg}{P_0 S} - \ln \left( 1 + \frac{mg}{P_0 S} \right) \right)$$

$S_c > 0$  quelle que soit la valeur non nulle de  $m$ , d'après l'inégalité  $x - 1 > \ln x$  (avec  $x = 1 + \frac{mg}{P_0 S}$ ). La transformation est donc irréversible.

- L'irréversibilité est due au déséquilibre mécanique du piston.

### 8.6.2. Compression isotherme et réversible

Dans une autre expérience on ajoute la même masse  $m$  sur le piston mais en  $N$  étapes, en ajoutant la masse  $\frac{m}{N}$  à chaque fois. On peut par exemple poser des petites billes une à une ou verser du sable très lentement.



Comme on ajoute une très faible masse à chaque fois, le piston est toujours quasiment à l'équilibre, donc la transformation est mécaniquement réversible. Elle est aussi isotherme car le gaz, très peu perturbé à chaque étape, garde une température définie et toujours égale à  $T_0$ .

On va faire le bilan d'entropie de cette transformation.

- Calcul du travail pour une transformation isotherme d'un gaz parfait :

$$W_{\text{rev}} = nRT_0 \ln \frac{P_f}{P_i} = nRT_0 \ln \left( 1 + \frac{mg}{P_0 S} \right)$$

- Le transfert thermique :  $Q = \Delta U + \Delta E_c - W = -W$ .

$$Q = -W_{\text{rev}} = -nRT_0 \ln \left( 1 + \frac{mg}{P_0 S} \right)$$

- L'entropie échangée

$$S_e = \frac{Q}{T_0} = nRT_0 \ln \left( 1 + \frac{mg}{P_0 S} \right)$$

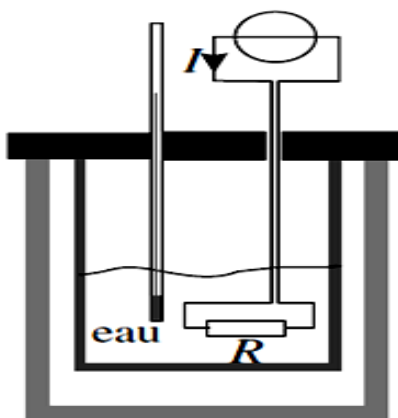
- L'entropie créée s'écrit :

$$S_c = \Delta S - S_e = 0$$

La transformation est donc réversible.

### 8.7. Application 6 : Chauffage par effet joule

On place une masse  $m$  d'eau liquide dans un calorimètre (dont on négligera la valeur en eau  $\mu$  devant  $m$ ) supposé parfaitement isolé. On plonge dans cette eau une résistance électrique  $R$ . On fait passer un courant d'intensité  $I$  pendant une durée  $t$  dans la résistance. Dans l'état final l'eau a une température  $T_f$ . Comment s'établit le bilan d'entropie ? La transformation est-elle réversible ?



On prend comme système le calorimètre et tout ce qu'il contient soit la masse  $m$  d'eau et la résistance. On suppose pour simplifier les écritures que les capacités thermiques de la résistance et du calorimètre sont négligeables devant celle de l'eau. Les variations d'enthalpie et d'entropie du système sont donc pratiquement égales à celles de l'eau seule. Quel est l'état final de l'eau ?

On va le déterminer en appliquant le premier principe sous la forme  $\Delta H + \Delta E_c = W_{\text{autre}} + Q$ , puisque la transformation est monobare avec  $\Delta E_c = 0$ .

$\Delta H = mc_{eau}(T_f - T_i)$  en notant  $c_{eau}$  la capacité thermique de l'eau. Le travail des forces autres que la pression est le travail électrique fourni par le générateur :  $W_{\text{autre}} = UIt = RI^2t$ . Le transfert thermique  $Q = 0$  si le calorimètre est très bien isolé thermiquement. Ainsi, le premier principe s'écrit :

$$\Delta H + \Delta E_c = W_{\text{autre}} + Q \Rightarrow mc_{eau}(T_f - T_i) = RI^2t \Rightarrow \boxed{T_f = T_i + \frac{RI^2t}{mc_{eau}}}$$

- La variation d'entropie de l'eau se calcule en utilisant l'expression de l'entropie d'une phase condensée :

$$\Delta S = m \left( c_{eau} \ln \left( \frac{T_f}{T_0} \right) + S_0 \right) - m \left( c_{eau} \ln \left( \frac{T_i}{T_0} \right) + S_0 \right) \Rightarrow \boxed{\Delta S = mc_{eau} \ln \left( \frac{T_f}{T_i} \right)}$$

- L'entropie échangée est nulle puisqu'il n'y a pas de transfert thermique :

$$\boxed{S_e = 0}$$

- L'entropie créée :

$$\boxed{S_c = \Delta S = mc_{eau} \ln \left( 1 + \frac{RI^2t}{mc_{eau}T_i} \right)}$$

$S_c > 0 \Rightarrow$  la transformation est donc irréversible.

- L'irréversibilité est due à l'effet joule.

## 8.8. Application 7 : solidification d'un solide surfondu

Lorsqu'on refroidit progressivement un échantillon de corps pur liquide, dans un récipient en parfait état (il ne doit pas avoir de rayures sur la paroi), le corps reste liquide même en dessous de la température de fusion  $T_{\text{fus}}$  du corps. Ce phénomène s'appelle la surfusion et on dit que le liquide est surfondu. Cet équilibre est métastable : une très petite perturbation provoque la solidification d'une partie ou de la totalité du liquide surfondu.

Dans l'expérience considérée, un tube à essai contient une masse  $m$  d'eau surfondue (donc entièrement liquide) à une température  $T_i$  inférieure à  $T_{\text{fus}} = 273$  K, température de fusion de l'eau sous  $P_0 = 1$  bar. On fait cesser la surfusion en frappant légèrement sur le tube à essai avec un agitateur. Une partie de l'eau se solidifie presque instantanément. On se propose de faire le bilan d'entropie du système constitué par l'eau lors de cette transformation.

Dans l'état initial, l'eau est liquide à la température  $T_i$ , à la pression  $P_0$  imposée par l'atmosphère. Dans l'état final, le système contient une masse  $m_{L,f}$  d'eau liquide et une

masse  $m(1 - x_{L,f})$  de glace, à la température  $T_{\text{fus}}$ , sous la pression  $P_0$ . Il faut connaître  $x_{L,f}$  pour connaître complètement l'état final.

La transformation est extrêmement rapide. On fait l'approximation qu'elle est adiabatique. Le système est en contact avec l'atmosphère donc elle est monobare.

Pour trouver  $x_{L,f}$  on peut appliquer le premier principe sous la forme :

$$\Delta H + \Delta E_c = W_{\text{autre}} + Q$$

Dans cette transformation  $\Delta E_c = 0$ ,  $W_{\text{autre}} = 0$  car il n'y a pas d'autres forces que les forces de pression et  $Q = 0$  à cause du caractère adiabatique de la transformation. Il vient donc :

$$\Delta H = 0$$

Pour exprimer  $\Delta H$  on imagine un état intermédiaire dans lequel l'eau est totalement liquide à la température  $T_{\text{fus}}$  et on écrit :

$$\begin{aligned}\Delta H &= H_f - H_i = (H_f - H_{\text{int}}) + (H_{\text{int}} - H_i) \\ \Rightarrow \Delta H &= -m(1 - x_{L,f})\Delta_{\text{fus}}h(T_{\text{fus}}) + mc_{\text{eau}}(T_{\text{fus}} - T_i) = 0\end{aligned}$$

$$\Rightarrow x_{L,f} = 1 - \frac{c_{\text{eau}}(T_{\text{fus}} - T_i)}{\Delta_{\text{fus}}h(T_{\text{fus}})}$$

## 9. Troisième principe

Lorsque la température absolue d'un corps pur parfait tend vers 0 K, son entropie tend vers une limite égale à 0 J. K<sup>-1</sup>. Autrement dit à 0 K, les corps purs ont tous la même entropie car à cette température tous les corps purs sont cristallisés et donc parfaitement ordonnés.