

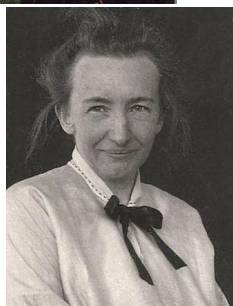
## Thème III. L'énergie : conversions et transferts (Thermodynamique)

### Chapitre n°18 Deuxième principe. Bilans d'entropie



Sadi CARNOT (1796-1832) est un physicien français qui publia en 1824 le livre « Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance » qui constitue les bases de la thermodynamique avec notamment le premier énoncé du deuxième principe de la thermodynamique :

« il est impossible de produire de la puissance motrice à moins qu'on ne dispose à la fois d'un corps froid et d'un corps chaud »



Tatyana AFANASYEVA est une mathématicienne et physicienne Russo-Allemande qui a contribué à la thermodynamique statistique développée par Ludwig BOLTZMANN et Paul EHRENFEST, et a publié des travaux sur le hasard, les probabilités et l'entropie.



On place des glaçons dans un verre vide.

Après un petit temps, les glaçons ont fondu et on obtient un verre d'eau liquide.

Pourquoi observe-t-on la transformation de gauche à droite et pas celle de droite à gauche ?



### Pré-requis

- PCSI : Thème L'énergie : conversions et transferts
  - Chapitre n°17. Descriptions microscopique et macroscopique d'un système thermodynamique
  - Chapitre n°18. Premier principe.

### Objectifs du chapitre

Dans le chapitre précédent, nous avons admis que le transfert thermique était nécessairement dirigé du corps chaud vers le corps froid et que lors de l'évaporation ou de la fusion du transfert thermique était prélevé au milieu extérieur. Le premier principe n'impose rien de tout cela, nous avons donc besoin de nous munir d'un deuxième principe, qui viendra compléter le premier, et permettra, notamment, de justifier les sens des échanges thermiques, admis jusque là. Les objectifs de ce chapitre :

- Comprendre la nécessité d'un deuxième principe.
- Énoncer le deuxième principe.
- Réaliser des bilans d'entropie en présence ou non de transition de phase.

## Plan du cours

<b>I Pourquoi un deuxième principe ?</b>	<b>3</b>	<b>II.5 Expressions de la fonction d'état entropie</b>	<b>7</b>
I.1 Nécessité d'un deuxième principe . . . . .	3	II.5.a) Expression de l'entropie d'un gaz parfait . . . . .	7
I.2 Transformation réversible/irréversible . . . . .	3	II.5.b) Expression de l'entropie d'une phase condensée . . . . .	8
I.3 Causes d'irréversibilité . . . . .	4	<b>III Bilans d'entropie</b>	<b>8</b>
<b>II Deuxième principe</b>	<b>4</b>	III.1 Application du deuxième principe . . . . .	8
II.1 Approche historique du deuxième principe . . . . .	4	III.2 Phases condensées . . . . .	8
II.2 Énoncé du deuxième principe . . . . .	5	III.3 Lois de Laplace pour les gaz parfaits . . . . .	9
II.3 Interprétation statistique . . . . .	6	III.4 Bilan d'entropie d'un gaz parfait . . . . .	9
II.4 Quelques transformations particulières . . . . .	6	<b>IV Transition de phase</b>	<b>10</b>
II.4.a) Transformation monotherme . . . . .	6	IV.1 Entropie de transition de phase . . . . .	10
II.4.b) Transformation adiabatique . . . . .	6	IV.2 Relation avec $\Delta_{12}h$ . . . . .	10
II.4.c) Transf. adiab. rév. . . . .	7	IV.3 Bilans d'entropie . . . . .	10

## Ai-je bien appris mon cours ?

- 1 – 😊 – 😞 – Définir transformation réversible.
- 2 – 😊 – 😞 – Citer des causes d'irréversibilité, donner des exemples.
- 3 – 😊 – 😞 – Énoncer le deuxième principe.
- 4 – 😊 – 😞 – Comment exprime-t-on l'entropie échangée reçue algébriquement par un système au cours d'une transformation monotherme (thermostat de température  $T_t$ ) ?
- 5 – 😊 – 😞 – Comment est l'entropie créée sur une transformation irréversible ? réversible ?
- 6 – 😊 – 😞 – Comment peut-on interpréter l'entropie en terme de désordre statistique ?
- 7 – 😊 – 😞 – Donner la formule de Boltzmann de l'entropie et sa signification.
- 8 – 😊 – 😞 – Comment évolue l'entropie d'un système isolé ?
- 9 – 😊 – 😞 – Comment évolue l'entropie au cours d'une transformation adiabatique réversible ?
- 10 – 😊 – 😞 – Citer la loi de Laplace, et les hypothèses nécessaires à son utilisation ?
- 11 – 😊 – 😞 – Donner la relation entre les variations d'entropie et d'enthalpie associées à une transition de phase. Quelle est la température qui intervient dedans ?



FlashCards :

## I Pourquoi un deuxième principe ?

### I.1 Nécessité d'un deuxième principe

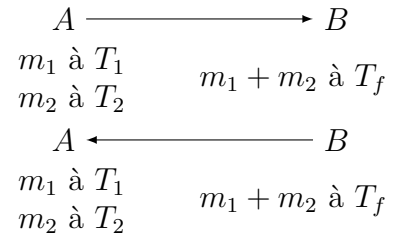
Dans le chapitre 15 nous avons énoncé et utilisé le premier principe de la thermodynamique qui relie la variation d'énergie d'un système fermé aux quantités de travail et de transfert thermique reçues par le système.

#### I.1.a) Exemple 1 : Mise en contact de deux corps de températures différentes

Reprenons l'exercice du chapitre 15 où nous avons mélangé 20 cL d'eau froide avec 80 cL d'eau chaude. L'application du premier principe aboutissait à  $\Delta_{A \rightarrow B} U = 0$ , soit  $m_1 c_{\text{eau},\ell} (T_f - T_1) + m_2 c_{\text{eau},\ell} (T_f - T_2) = 0$

Considérons la transformation inverse  $B \rightarrow A$ , le premier principe permet d'écrire  $\Delta_{B \rightarrow A} U = 0$ , avec  $\Delta U_{B \rightarrow A} = m_1 c_{\text{eau},\ell} (T_1 - T_f) + m_2 c_{\text{eau},\ell} (T_2 - T_f)$ , qui vaut également 0.

Le premier principe est vérifiée que l'on considère la transformation  $A \rightarrow B$  ou  $B \rightarrow A$ .



#### I.1.b) Exemple 2 : Glaçon dans de l'eau

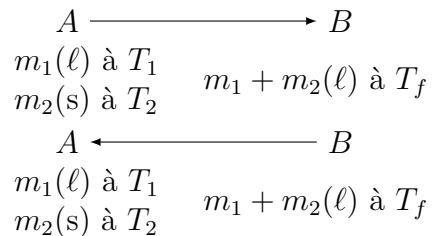
cf vidéo <https://aatishb.github.io/entropy/>

Dans le dernier exercice du chapitre 15, nous avons déterminé qu'en mettant un volume  $V_1 = 500$  mL d'eau liquide à  $t_1 = 20,0$  °C dans un thermos avec 4 glaçons de 8,0 g à  $t_2 = -18$  °C, nous obtenions de l'eau entièrement liquide à la température  $T_f$ .

Le 1<sup>er</sup> principe s'écrivait de  $A$  vers  $B$  alors  $\Delta H = H_B - H_A = 0$

Le 1<sup>er</sup> principe reste vérifié si on l'écrit de l'état  $B$  à l'état  $A$ , car  $H_A - H_B = 0$ .

Rien dans le 1<sup>er</sup> principe n'interdit le retour à l'état initial.



Tous ces exemples ont en commun que **seul un sens d'évolution est observé** tandis que le premier principe peut s'appliquer dans les deux sens indifféremment. Le premier principe traduit la conservation de l'énergie, mais il n'est pas suffisant pour décrire l'évolution d'un système.

Nous avons besoin d'un **principe d'évolution** qui permet de **déterminer si une transformation est possible ou impossible** : c'est le rôle du deuxième principe.

### I.2 Transformation réversible/irréversible

#### Définition : Transformation réversible

Une transformation est **réversible** s'il est possible de ramener exactement dans son état initial à la fois le système et le milieu extérieur (l'environnement). Le système et le milieu extérieur reviennent à l'état initial en repassant exactement par les mêmes états intermédiaires. Dans le cas contraire, la transformation est irréversible.

Une **transformation réelle est irréversible**, on peut vouloir tendre vers une transformation réversible, c'est notamment le cas pour les machines thermiques que nous étudierons dans le chapitre 19, car nous verrons que cela permettra d'atteindre un rendement maximal, mais c'est un idéal qui n'est pas atteignable.

#### À retenir : Transformation réversible

Pour qu'une transformation soit **réversible**, elle doit être :

- s'il y a des parois mobiles : **mécaniquement réversible**, c'est-à-dire **suffisamment lente** pour que le système soit à tout moment en **équilibre mécanique avec son environnement** :  $\forall t P_\Sigma$  uniforme et  $P_\Sigma = P_{\text{ext}}$  ( $P_{\text{ext}}$  qui inclut toutes les forces exercées sur le système, et pas seulement des forces de pression au sens strict), et **sans frottement** ;
- s'il y a des échanges thermiques : **thermiquement réversible**, c'est-à-dire **suffisamment lente** pour que le système soit à tout moment en **équilibre thermique avec son environnement** :  $\forall t T_\Sigma$  uniforme et  $T_\Sigma = T_{\text{ext}}$ .

### I.3 Causes d'irréversibilité

Les transformations mentionnées au §I.1 sont irréversibles, et bien qu'elles peuvent être renversées : on peut revenir à l'état initial, cela nécessite une forte modification du milieu extérieur et le système ne repassera pas par les mêmes états intermédiaires. Plusieurs causes sont à l'origine de l'irréversibilité des transformations thermodynamiques :

- **Forces de frottement (fluide/solide)** : Par leur travail, elles entraînent une dissipation d'énergie thermique. Cette dissipation conduit à la non-conservation de l'énergie mécanique du système d'où l'irréversibilité.
- **Tous déséquilibres** au sein du système ou entre le système et le milieu extérieur donnent naissance à de l'irréversibilité :
  - **déséquilibre mécanique** : la pression n'est pas la même de part et d'autre d'une paroi mobile séparant l'intérieur et l'extérieur du système, ou la pression n'est pas la même en tout point du système. Le système va alors évoluer pour équilibrer la pression, et ne pourra pas, spontanément (sans modification importante des contraintes extérieures), revenir en arrière.
  - **déséquilibre thermique** : la température n'est pas la même de part et d'autre d'une paroi diathermane, ou n'est pas homogène au sein du système, il y a alors nécessairement un transfert thermique du plus chaud vers le plus froid. Il y a alors **diffusion thermique**, phénomène nécessairement irréversible. On s'approche de la réversibilité si les températures, bien que différentes, sont proches.
  - **déséquilibre de densité** : si la densité particulière n'est pas la même en tout point du système, il y a nécessairement une diffusion de particule de la zone la plus concentrée vers la zone la moins concentrée. La **diffusion de particule** est un phénomène nécessairement irréversible. Cf 2<sup>e</sup> année.
- Le passage d'un courant électrique à travers une résistance, par dissipation d'énergie par **effet Joule**, la transformation ne pourra pas être réversible.
- Les **transitions de phase** si elles n'ont pas lieu à la pression  $P$  égale à la pression d'équilibre diphasé correspondant à la température  $T$ .

## II Deuxième principe de la thermodynamique

### II.1 Approche historique du deuxième principe

- Le second principe est issu de travaux de Carnot vers 1825, qui lors de la révolution industrielle a cherché à savoir si le rendement des machines thermiques était limité par des principes physiques. Il a pu démontrer que c'est bien le cas : le rendement d'un moteur fonctionnant entre une source chaude et une source froide ne peut pas dépasser une certaine limite.
- À partir de ceci, Clausius (~ 1860) a démontré qu'on pouvait construire une nouvelle grandeur d'état, qu'il a appelé l'entropie  $S$ , qui a pour propriétés de pouvoir être échangée entre systèmes, mais aussi créée au sein du système et jamais détruite. Les transformations réversibles sont celles où l'entropie créée est nulle.
- Enfin, Boltzmann (~ 1870) a donné une interprétation microscopique à l'entropie : cf § II.3.

## II.2 Énoncé du deuxième principe

### ♥ À retenir : Deuxième principe

1. À tout système thermodynamique est associée une **fonction d'état extensive**, notée  $S$ , et appelée **entropie**.
2. Au cours d'une transformation d'un **système FERMÉ** entre deux états d'équilibre thermodynamique :

$$\Delta S = S_{\text{éch}} + S_{\text{créée}}$$

- avec  $S_{\text{éch}}$ , l'**entropie échangée** reçue algébriquement par le système au cours de la transformation :

$$S_{\text{éch}} = \sum_i \frac{Q_i}{T_{\text{ext},i}}$$

- $T_{\text{ext},i}$  la température constante du thermostat  $i$  avec lequel le système est en contact,
- $Q_i$  le transfert thermique reçu par le système au cours de la transformation, en contact avec le thermostat de température  $T_{\text{ext},i}$  constante ;
- et l'**entropie créée**  $S_{\text{créée}}$ , qui est **nécessairement positive ou nulle**.

$S$ ,  $S_{\text{créée}}$  et  $S_{\text{échangée}}$  s'expriment en Joule par Kelvin ( $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ ).

### ⚠ Attention : Différence entre $\Delta S$ , $S_{\text{éch}}$ , $S_{\text{créée}}$

- On note  $\Delta S$ , car c'est la **variation de l'entropie** entre l'EI et l'EF :  $\Delta S = S_f - S_i$ .  $\Delta S$  ne dépend que de l'état initial et de l'état final.
- On note  $S_{\text{éch}}$  et  $S_{\text{créée}}$  (sans rien devant :  $\emptyset S_{\text{éch}}$  et  $\emptyset S_{\text{créée}}$ ) car  $S_{\text{éch}}$  et  $S_{\text{créée}}$  ne sont pas la variation d'une quelconque grandeur, ce sont des quantités d'entropie échangée et créée au cours de la transformation.  $S_{\text{éch}}$  et  $S_{\text{créée}}$  dépendent de la nature de la transformation suivie pour aller de l'EI vers l'EF.

### ♥ À retenir : Propriétés de l'entropie

Comme l'énergie interne et l'enthalpie, l'entropie possède deux propriétés :

- L'entropie est une **fonction d'état** :
  - À l'équilibre thermodynamique, l'entropie dépend des variables d'état  $T, P, V, n \dots$  du système thermodynamique.
  - La **VARIATION** de l'entropie entre un état initial et un état final, notée  $\Delta S = S_f - S_i$ , **ne dépend pas du chemin suivi (c'est-à-dire de la transformation subie) entre ces deux états :  $\Delta S$  ne dépend que de l'état initial et de l'état final.**
- L'entropie est **extensive** et **additive** :
  - $S$  est proportionnelle à  $n$ .
  - Soient deux systèmes disjoints  $\Sigma_1$  et  $\Sigma_2$  d'entropies respectives  $S(\Sigma_1)$  et  $S(\Sigma_2)$ . L'entropie du système correspondant à la réunion des systèmes  $\Sigma_1$  et  $\Sigma_2$  vaut :  $S(\Sigma_1 \cup \Sigma_2) = S(\Sigma_1) + S(\Sigma_2)$

## II.3 Interprétation statistique de l'entropie

**Capacité exigible :** Interpréter qualitativement l'entropie en termes de désordre statistique à l'aide de la formule de Boltzmann fournie.



Ludwig Boltzmann (1844-1906) est un physicien et philosophe autrichien. Il est considéré comme le père de la physique statistique et un fervent défenseur de l'existence des atomes. À l'aide de son équation cinétique il a théorisé des équations de mécanique des fluides et de théorie cinétique des gaz. En 1877, il publie « Rapport entre le second théorème de la théorie mécanique de la chaleur et le calcul des probabilités relatives aux résultats de l'équilibre thermique », où il formule l'interprétation de l'entropie comme une mesure mathématiquement définie du désordre des atomes.



### ♥ À retenir : Entropie statistique

- L'entropie est une mesure du désordre (ou du manque d'informations) : plus le désordre augmente (c'est-à-dire moins on a d'information sur le système), plus l'entropie augmente.
- La formule de BOLTZMANN permet d'interpréter cet aspect de l'entropie :

$$S = k_B \ln(\Omega) \quad \text{avec}$$

- $\Omega$  le **nombre de micro-états**, c'est-à-dire le nombre d'états possibles à l'échelle microscopique, pour un macro-état donné (c'est-à-dire pour un même état observé à l'échelle macroscopique caractérisé par  $T, P, V, U$ ),
- et  $k_B$  la constante de Boltzmann.

Lien entropie et désordre :

- $S(T_2) > S(T_1)$  si  $T_2 > T_1$  : le désordre du système est d'autant plus important que la température est élevée.
- $S_{\text{gaz}} \gg S_{\text{liquide}} > S_{\text{solide}}$  : le désordre dans un gaz est très important, bien plus que dans un liquide, lui-même supérieur à celui dans un solide.

## II.4 Quelques transformations particulières

### II.4.a) Transformation monotherme

Au cours d'une transformation monotherme, la température  $T_{\text{ext}}$  extérieure du système est constante. L'entropie échangée au cours d'une telle transformation s'écrit

$$S_{\text{éch}} = \frac{Q}{T_{\text{ext}}}$$

où  $Q$  est le transfert thermique reçu par le système au cours de la transformation monotherme en contact avec le thermostat de température  $T_{\text{ext}}$ .

Exemple : on peut considérer qu'une tasse de café laissée dans la cuisine est en contact avec un thermostat, car la température de la cuisine n'est pas modifiée par la présence du café.

### II.4.b) Transformation adiabatique

#### 🍃 Activité n°1 –

On considère un système, qui subit une transformation adiabatique entre deux états d'équilibre A et B. Montrer que son entropie ne peut qu'augmenter.

### ♥ À retenir : Transformation adiabatique

Au cours d'une transformation adiabatique, l'entropie augmente nécessairement, et atteint sa valeur maximale à l'équilibre thermodynamique final.

On voit ici une **différence importante entre l'entropie et l'énergie interne**, car l'énergie interne d'un système isolé se conserve, tandis qu'au cours de la transformation d'un système isolé, il peut y avoir création d'entropie (à cause de diffusion thermique, ...)

#### II.4.c) Transformation adiabatique réversible

##### 🍃 Activité n°2 –

Comment évolue l'entropie d'un système qui suit une transformation adiabatique et réversible entre deux états d'équilibre A et B ?

### ♥ À retenir : Transformation adiabatique réversible

Une transformation adiabatique réversible est **isentropique**.

### ⚠ Attention – Erreur à ne pas commettre

adiabatique réversible  $\Rightarrow$  isentropique

MAIS isentropique  $\nRightarrow$  adiabatique réversible ( $\Delta S$  peut être nulle avec  $S_{\text{échangée}} = -S_{\text{créée}} \neq 0$ )

## II.5 Expressions de la fonction d'état entropie

Les expressions fournies ici ne sont pas à connaître, vous devez uniquement savoir vous en servir, car elles vous seront toujours fournies.

### II.5.a) Expression de l'entropie d'un gaz parfait

L'entropie molaire d'un gaz parfait de capacités thermiques molaires à volume constant  $C_{V,m} = \frac{R}{\gamma - 1}$  et à pression constante  $C_{P,m} = \frac{R\gamma}{\gamma - 1}$  constantes (indépendantes de la température) peut s'exprimer de différentes façons selon le couple de grandeurs d'état choisi :

$$S_m(T, P) = C_{P,m} \ln \left( \frac{T}{T_{\text{ref}}} \right) - R \ln \left( \frac{P}{P_{\text{ref}}} \right) + S_{m,\text{ref}} \quad (1)$$

$$S_m(T, V) = C_{V,m} \ln \left( \frac{T}{T_{\text{ref}}} \right) + R \ln \left( \frac{V}{V_{\text{ref}}} \right) + S_{m,\text{ref}} \quad (2)$$

$$S_m(P, V) = C_{V,m} \ln \left( \frac{P}{P_{\text{ref}}} \right) + C_{P,m} \ln \left( \frac{V}{V_{\text{ref}}} \right) + S_{m,\text{ref}} \quad (3)$$

L'entropie est définie par une variation, nous n'y avons donc accès qu'à une constante additive près. Les constantes  $P_{\text{ref}}$ ,  $T_{\text{ref}}$ ,  $V_{\text{ref}}$  sont introduites afin d'adimensionner les arguments des « ln ».

On peut ensuite calculer  $\Delta S$  entre deux états A et B d'un système fermé ( $n = \text{cst}$ ) avec l'expression de son choix, par exemple :  $\Delta S = nC_{P,m} \ln \left( \frac{T_B}{T_A} \right) - nR \ln \left( \frac{P_B}{P_A} \right)$

On constate que l'**entropie augmente** quand la température et/ou le volume augmentent : si la température augmente l'agitation thermique augmente, donc le désordre moléculaire également ; si le volume augmente le volume disponible à chaque particule augmente et le **désordre moléculaire également**.

### II.5.b) Expression de l'entropie d'une phase condensée

L'entropie massique d'une phase condensée de capacité thermique massique  $c$  constante (indépendante de la température), ne dépend que de la température et s'écrit :

$$s(T) = c \ln \left( \frac{T}{T_{\text{ref}}} \right) + s_{\text{ref}} \quad (4)$$

On peut ensuite calculer  $\Delta S$  entre deux états  $A$  et  $B$  d'un système fermé ( $m = \text{cst}$ ) :  $\Delta S = mc \ln \left( \frac{T_B}{T_A} \right)$

## III Bilans d'entropie

### III.1 Application du deuxième principe

**Capacité exigible** : Définir un système fermé et établir pour ce système un bilan entropique.

Relier la création d'entropie à une ou plusieurs causes physiques de l'irréversibilité.

Utiliser l'expression fournie de la fonction d'état entropie. Exploiter l'extensivité de l'entropie.

#### Méthode : Réaliser un bilan d'entropie

- Définir précisément le **système FERMÉ** étudié.
- Préciser proprement les **états d'équilibre initial et final** du système étudié et **indiquer la nature de la transformation** (adiabatique, ...)  
Si le système étudié est constitué de deux sous-systèmes dont les états initiaux sont différents, séparer le système en deux sous-systèmes :  $\Sigma = \Sigma_1 + \Sigma_2$ .
- Écrire le 2<sup>e</sup> principe de la thermodynamique pour le système et la transformation étudiés.
- Exprimer la **variation d'entropie** du système  $\Delta S = S_F - S_I$ .  
Dans le cas où le système est composé de plusieurs sous-systèmes, utiliser le fait que  $S$  est additive et calculer la variation d'entropie pour chaque sous-système.  
Pour exprimer les variations d'entropie, on utilise l'expression de l'entropie adaptée (§II.5).
- Exprimer l'**entropie échangée** reçue par le système.  $\Delta$  L'entropie échangée dépend du chemin suivi.
  - Si la transformation est adiabatique (le système est calorifugé), alors  $S_{\text{éch}} = 0$
  - Sinon, on détermine l'expression de l'entropie échangée avec la relation  $S_{\text{éch}} = \sum_i \frac{Q_i}{T_{\text{ext},i}}$ .  
Les transferts thermiques entre le système et l'extérieur se calculent avec le 1<sup>er</sup> principe de la thermodynamique.
- Écrire le 2<sup>ème</sup> principe entre l'EI et l'EF pour déduire l'**entropie créée** :  $S_{\text{créée}} = \Delta S - S_{\text{éch}}$
- Interpréter :
  - Si  $S_{\text{créée}} > 0$ , alors la transformation est irréversible (réelle) => trouver les causes !
  - Si  $S_{\text{créée}} = 0$ , alors la transformation est réversible
  - Si  $S_{\text{créée}} < 0$ , alors la transformation est impossible

	EI	<u>nature de la transformation</u>	EF
$\Sigma_1$	$T_{1I} =$		$T_F =$
	$P_{1I} =$		
	$V_{1I} =$		$P_F =$
$\Sigma_2$	$T_{2I} =$		
	$P_{2I} =$		$V_F =$
	$V_{2I} =$		

### III.2 Phases condensées

#### Exercice à maîtriser n°3 – Café laissé à l'abandon dans une cuisine

On considère une tasse de café de température initiale  $T_1 = 70 \text{ °C}$  de volume 10 cL placée dans une cuisine dont la température est  $T_2 = 20 \text{ °C}$ .

Q1. Quel est le système étudié ? Quelle est la nature de la transformation ? Quelles hypothèses sont à faire ?

Q2. Réaliser le bilan d'entropie : exprimer et calculer  $\Delta S$ ,  $S_{\text{éch}}$  (le 1<sup>er</sup> principe sera nécessaire),  $S_{\text{créée}}$ .

Commenter le signe de  $S_{\text{créée}}$

### Exercice à maîtriser n°4 – Préparation d'un thé tiède

On considère un thermos dans lequel on verse 80 cL de thé à la température  $T_1 = 90\text{ °C}$  et 20 cL d'eau à la température  $T_2 = 20\text{ °C}$ .

- Q1. Quel est le système étudié ? Quelle est la nature de la transformation ?
- Q2. Établir l'expression de la température finale. Faire l'application numérique. *On reprendra le calcul effectué au chapitre 15.*
- Q3. Réaliser le bilan d'entropie : exprimer et calculer  $\Delta S$  (utiliser l'extensivité de l'entropie),  $S_{\text{éch}}$ ,  $S_{\text{créée}}$ . Commenter le signe de  $S_{\text{créée}}$

## III.3 Lois de Laplace pour les gaz parfaits

**Capacité exigible** : Citer et utiliser la loi de Laplace et ses conditions d'application.

### À retenir : Lois de Laplace

On peut écrire, pour

- un **gaz parfait**, de coefficient  $\gamma$  constant,
- **fermé** ( $n$  constante),
- au cours d'une **transformation adiabatique réversible**,
- échangeant uniquement du travail des forces de pression (pas d'autres travaux)

$$\begin{array}{lll}
 P \times V^\gamma = \text{constante} & T \times V^{\gamma-1} = \text{constante}' & T^\gamma \times P^{1-\gamma} = \text{constante}'' \\
 P_i \times V_i^\gamma = P_f \times V_f^\gamma & T_i \times V_i^{\gamma-1} = T_f \times V_f^{\gamma-1} & T_i^\gamma \times P_i^{1-\gamma} = T_f^\gamma \times P_f^{1-\gamma}
 \end{array}$$

#### REMARQUES

##### Utilisation des lois de Laplace

- Vérifiez bien chaque hypothèse avant d'appliquer la loi de Laplace.
- **Conseil : Retenez une écriture de la loi de Laplace, les autres se retrouvent très rapidement à l'aide de la loi des gaz parfaits.**

### Démonstration à maîtriser n°5 –

Retrouver à partir de  $P_i \times V_i^\gamma = P_f \times V_f^\gamma$  et la loi des gaz parfaits les deux autres lois de Laplace.

### Activité n°6 – Transformation adiabatique réversible d'un GP

On considère un gaz parfait subissant une compression adiabatique réversible, et dont le coefficient adiabatique ne dépend pas de la température et vaut 1,4. Le gaz est initialement dans un état de paramètres ( $P_i = 1\text{ bar}$ ,  $T_i = 300\text{ K}$ ). Il arrive à un état de pression  $P_f = 5\text{ bar}$ . Déterminer la température finale.

## III.4 Bilan d'entropie d'un gaz parfait

### Exercice à maîtriser n°7 – Bilan d'entropie d'un gaz parfait

On considère un échantillon de  $n = 41\text{ mol}$  de gaz parfait diatomique de coefficient  $\gamma = 7/5$ , de température initiale  $T_i = 20\text{ °C}$  est mis en contact avec un thermostat de température  $T_0 = 100\text{ °C}$ . Le gaz est enfermé dans une enceinte indéformable. (Cet exemple peut correspondre à une bouteille d'air en présence d'un incendie...).

- Q1. Exprimer la variation d'entropie du système.
- Q2. Exprimer le transfert thermique reçu par le gaz. En déduire l'entropie échangée.
- Q3. En déduire l'entropie créée et conclure.

## IV Transition de phase

### IV.1 Entropie de transition de phase

#### Définition : Entropie de transition de phase

L'**entropie massique de transition de phase** d'un corps pur passant de la phase  $\varphi_1$  à la phase  $\varphi_2$ , à la température  $T_{12}$  et à la pression d'équilibre  $P = P_{\text{éq}}(T_{12})$ , est la différence des entropies massiques du corps pur dans la phase  $\varphi_2$  et dans la phase  $\varphi_1$ , à la même température  $T_{12}$  et à la pression d'équilibre  $P = P_{\text{éq}}(T_{12})$  :

$$\Delta_{\varphi_1 \rightarrow \varphi_2} s(T_{12}) = s_{\varphi_2}(T_{12}) - s_{\varphi_1}(T_{12}) \text{ en } \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$$

- **Entropie massique de fusion** :  $\Delta_{\text{fus}} s(T) = s_L(T) - s_S(T) = -\Delta_{\text{sol}} s(T)$
- **Entropie massique de vaporisation** :  $\Delta_{\text{vap}} s(T) = s_V(T) - s_L(T) = -\Delta_{\text{liq}} s(T)$
- **Entropie massique de sublimation** :  $\Delta_{\text{sub}} s(T) = s_V(T) - s_S(T) = -\Delta_{\text{cond}} s(T)$

### IV.2 Relation avec l'enthalpie de transition de phase

**Capacité exigible** : Connaître et utiliser la relation entre les variations d'entropie et d'enthalpie associées à une transition de phase.

#### À retenir : Enthalpie et entropie de transition de phase

Au cours d'une transition de phase  $\varphi_1 \rightarrow \varphi_2$  ayant lieu à la température constante du changement d'état  $T_{12}$ , l'enthalpie massique et l'entropie massique de transition de phase sont reliées par :

$$\Delta_{\varphi_1 \rightarrow \varphi_2} s(T_{12}) = \frac{\Delta_{\varphi_1 \rightarrow \varphi_2} h(T_{12})}{T_{12}}$$

L'entropie est directement liée au désordre dans le système (cf §II.3) : l'entropie est d'autant plus élevée que le désordre est important. L'état gazeux présente un désordre nettement plus important que l'état liquide, donc l'entropie d'un corps pur augmente lorsqu'il passe de l'état liquide à l'état gazeux, donc  $\Delta_{\text{vap}} s(T) > 0$ , donc  $\Delta_{\text{vap}} h(T) > 0$ .

### IV.3 Bilans d'entropie en présence d'une transition de phase

**Capacité exigible** : Définir un système fermé et établir pour ce système un bilan entropique. Utiliser l'expression fournie de la fonction d'état entropie. Exploiter l'extensivité de l'entropie.


#### Méthode : Bilans énergétiques en présence de transition de phase

De la même façon que pour exprimer la variation d'enthalpie, pour exprimer la variation d'entropie lors d'une transformation faisant intervenir une transition de phase, il faut :

- **découper le système en sous-systèmes** selon la transformation subie par chacun, notamment transitions de phase ou non (Par exemple pour un glaçon dans un verre d'eau, on considèrera le sous-système glaçon et le sous-système eau liquide) ;
- calculer la variation d'entropie de chaque (sous-)système selon le **chemin fictif** menant de l'état initial à l'état final faisant apparaître des étapes au cours desquelles, il se produit :
  - soit une **transition de phase isobare et isotherme** de l'ensemble du sous-système :

$$\Delta S = m \Delta_{\varphi_1 \rightarrow \varphi_2} s(T_{12}) = m \frac{\Delta_{\varphi_1 \rightarrow \varphi_2} h(T_{12})}{T_{12}}$$

- soit un **changement de température sans transition de phase** de l'ensemble du sous-système : § II.5.

 Exercice à maîtriser n°8 – Décongélation d'un glaçon

À l'heure de vous préparer un sirop, vous sortez un glaçon de masse  $m = 10$  g du congélateur à  $-18$  °C. Une idée lumineuse de physique vous traverse alors l'esprit, et vous abandonnez le glaçon (à son triste sort...) dans un verre vide dans votre cuisine de température  $25$  °C.

- Q1. Caractériser précisément la transformation subie par l'eau.
- Q2. Décrire un chemin fictif permettant d'exprimer la variation de l'enthalpie et de l'entropie de l'eau.
- Q3. Exprimer la variation de l'enthalpie de l'eau, et en déduire le transfert thermique reçu par l'eau.
- Q4. En déduire l'entropie échangée reçue par l'eau.
- Q5. En déduire l'entropie créée. Commenter.

Données :

- Enthalpie massique de fusion de l'eau à  $T_0 = 0$  °C :  $\Delta_{\text{fus}}h(T_0) = 335$  kJ · kg<sup>-1</sup>
- Capacité thermique massique de l'eau liquide :  $c_\ell = 4,18$  kJ · K<sup>-1</sup> · kg<sup>-1</sup>
- Capacité thermique massique de l'eau solide (glace) :  $c_g = 2,09$  kJ · K<sup>-1</sup> · kg<sup>-1</sup>