

## Chap III : Deuxième principe de la thermodynamique

**Introduction :** Après avoir présenté le premier principe, nous allons aborder le deuxième principe de la thermodynamique. Paradoxalement, le deuxième principe a été formulé plus tôt que le premier principe. Sa première formulation (proposée par Sadi Carnot en 1824) concernait le fonctionnement des moteurs. Alors que le premier principe est un principe énergétique, le second principe est un principe d'évolution...

### I : Deuxième principe de la thermodynamique

#### 1) Présentation

Considérons un système à l'équilibre thermodynamique. Si nous modifions les contraintes extérieures exercées sur le système, celui-ci vérifie le « postulat d'évolution » à savoir qu'il évolue vers un nouvel état d'équilibre. Le premier principe est un principe énergétique. Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, l'application du premier principe permet de déterminer les grandeurs caractéristiques du système à l'équilibre (ex. : température, pression...) mais il ne permet pas de prévoir l'évolution du système !... Comme nous allons le voir dans ce chapitre, le deuxième principe est un principe d'évolution. C'est-à-dire que son application va nous permettre de prévoir les évolutions possibles d'un système hors équilibre.

#### 2) Enoncé

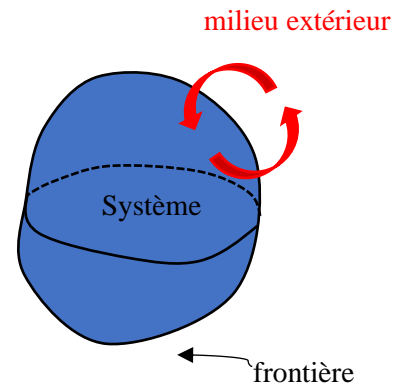
Considérons un système fermé à l'équilibre thermodynamique. Le deuxième principe postule que ce système peut être caractérisé par une fonction d'état appelée entropie, notée  $S$ . L'entropie est une grandeur extensive non-conservative. Elle peut être créée ou non créée mais jamais détruite.

Forme explicite du deuxième principe :

- entre  $t$  et  $t + dt$ , la variation élémentaire d'entropie d'un système est :

$$dS = \delta S^e + \delta S^c$$

Le deuxième principe postule que l'entropie peut être créée ( $\delta S^c > 0$ ) ou non créée ( $\delta S^c = 0$ ) mais jamais détruite ( $\delta S^c < 0$  : impossible). Finalement, le deuxième principe postule que :  $\delta S^c \geq 0$



- entre deux instants  $t_1$  et  $t_2$ , la variation d'entropie d'un système est :

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = S^e_{1 \rightarrow 2} + S^c_{1 \rightarrow 2}$$

Le deuxième principe postule que :  $S^c_{1 \rightarrow 2} \geq 0$

Pour un système isolé,  $S^e_{1 \rightarrow 2} = 0$  donc  $\Delta S_{1 \rightarrow 2} = S^c_{1 \rightarrow 2} \geq 0$ . Le deuxième principe postule que la variation d'entropie d'un système est isolé est positive (ou nul). Si on considère que l'Univers est un système isolé, alors la variation d'entropie de l'Univers est positive... Les travaux de Ludwig Boltzmann réalisés à la fin du XIX<sup>ème</sup> s. ont permis de corréler l'entropie thermodynamique au « désordre » d'un système. Si la variation d'entropie d'un système isolé augmente, son désordre augmente... Le deuxième principe permet donc de prévoir l'évolution d'un système. C'est ce que nous allons illustrer dans ce cours.

## 3) Notion de réversibilité

Considérons un système évoluant de l'état initial  $E_1$  vers l'état final  $E_2$ . La variation d'entropie du système est :

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = S^e_{1 \rightarrow 2} + S^c_{1 \rightarrow 2}$$

avec  $S^c_{1 \rightarrow 2} \geq 0$

On appelle « évolution inverse » l'évolution qui serait obtenue par « renversement du temps ». Cette évolution inverse ferait donc passer le système de l'état initial  $E_2$  vers l'état final  $E_1$ . La variation d'entropie de l'évolution inverse serait alors :

$$\Delta S_{inv} = \Delta S_{2 \rightarrow 1}$$

Posons :

$$\Delta S_{inv} = S^e_{inv} + S^c_{inv}$$

On dit qu'une évolution est réversible si son évolution inverse est possible (donc si  $S^c_{inv} \geq 0$ ). Compte tenu du fait que l'entropie est une fonction d'état :

$$\Delta S_{2 \rightarrow 1} = -\Delta S_{1 \rightarrow 2}$$

Par identification, on établit que :

$$S^e_{inv} = -S^e_{1 \rightarrow 2}$$

$$S^c_{inv} = -S^c_{1 \rightarrow 2}$$

Compte tenu du fait que  $S^c_{1 \rightarrow 2} \geq 0$  on constate que  $S^c_{inv} \leq 0$ . Si  $S^c_{1 \rightarrow 2} > 0$  alors  $S^c_{inv} < 0$  : l'évolution inverse est impossible donc l'évolution est irréversible. Si  $S^c_{1 \rightarrow 2} = 0$  alors  $S^c_{inv} = 0$  : l'évolution inverse est possible et donc l'évolution est réversible.

On constate qu'une évolution est réversible si et seulement si  $S^c_{1 \rightarrow 2} = 0$ .

**Bilan :** avec  $\Delta S_{1 \rightarrow 2} = S^e_{1 \rightarrow 2} + S^c_{1 \rightarrow 2}$ , si :

$S^c_{1 \rightarrow 2} > 0$	évolution irréversible
$S^c_{1 \rightarrow 2} = 0$	évolution réversible
$S^c_{1 \rightarrow 2} < 0$	évolution impossible

## 4) Sources d'irréversibilité

S'il y a « pertes d'informations » au cours d'une évolution, l'évolution est irréversible. On distingue quatre sources d'irréversibilité :

- **Gradient de température** dans le système :

$$\overrightarrow{\text{grad}} T \neq \vec{0}$$

Si la température  $T(t)$  n'est pas uniforme dans tout le système, à chaque instant, au cours de l'évolution (on dit qu'il y a un gradient de température dans le système) alors l'évolution est irréversible.

- **Gradient de pression** (ou de concentration) dans le système

$$\overrightarrow{\text{grad}} p \neq \vec{0}$$

Si la pression  $p$  (respectivement la concentration en particules) n'est pas uniforme dans tout le système, à chaque instant, au cours de l'évolution (on dit qu'il y a un gradient de pression ou gradient de concentration dans le système) alors l'évolution est irréversible.

- **Gradient de potentiel** électrique dans le système :

$$\overrightarrow{\text{grad}} V \neq \vec{0}$$

Si le potentiel électrique  $V$  (cf cours de mécanique) n'est pas uniforme dans tout le système, à chaque instant, au cours de l'évolution (on dit qu'il y a un gradient de potentiel dans le système) alors l'évolution est irréversible.

- **Gradient de quantité de mouvement** dans un fluide visqueux (ou viscosité). Considérons un fluide visqueux s'écoulant dans la direction de l'axe  $X'X$ . On note  $p_x = \mu \cdot v_x$  la quantité de mouvement volumique du fluide :

$$\overrightarrow{\text{grad}} p_x \neq \vec{0}$$

Si la quantité de mouvement du fluide n'est pas uniforme dans le fluide à chaque instant (on dit qu'il y a un gradient de quantité de mouvement dans le système ou que « le fluide est visqueux ») alors son évolution est irréversible.

Ces 4 sources d'irréversibilités sont des phénomènes de diffusion (ils seront étudiés plus précisément en seconde année). Pour qu'une évolution soit réversible, il ne faut pas qu'il y ait de phénomènes de diffusion dans le système.

Cette année, à travers les différents exercices et problèmes que nous étudierons, nous serons amenés à rechercher des causes d'irréversibilités .... Dans le cadre des programmes, ces causes d'irréversibilité seront les gradients de température et de pression (ou de concentration) ainsi que la viscosité.

Rq. : Pour qu'une évolution soit réversible, il faut qu'elle soit « lente » (cf Chap. II, II.3-c). En effet, si une évolution est lente, on peut limiter (voir annuler) les gradients de température, de pression ou les effets de la viscosité dans le système...il n'y a plus de « pertes d'information » au cours de l'évolution. L'évolution peut être réversible. Le fait qu'une évolution soit « lente » est une condition nécessaire mais pas suffisante pour que l'évolution soit réversible.

## II : Bilans entropiques

1) Entropie et variation d'entropie d'une phase condensée ou d'un gaz parfait

L'entropie d'une phase condensée ou d'un gaz parfait est donnée par l'« identité thermodynamique ». Cette relation n'est plus au programme des classes préparatoires, elle est donnée dans les énoncés :

- Pour une phase condensée (incompressible et indilatable) l'entropie ne dépend que de la température  $S(T)$ . L'entropie d'une phase condensée de masse  $m$  et de capacité thermique  $C_m$  est :

$$S(T) = m \cdot C_m \cdot \ln T + \text{cte}$$

La variation d'entropie de cette phase condensée entre l'état initial  $E_1(T_1)$  et l'état final  $E_2(T_2)$  est :

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = m \cdot C_m \cdot \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right)$$

- On peut exprimer l'entropie de  $n$  moles gaz parfait en fonction du couple  $(T, V)$  ou en fonction du couple  $(T, p)$  :

$$\begin{cases} S(T, V) = n \cdot C_{Vmol} \cdot \ln T + n \cdot R \cdot \ln V + cte \\ S(T, p) = n \cdot C_{Pmol} \cdot \ln T - n \cdot R \cdot \ln p + cte \end{cases}$$

La variation d'entropie du gaz parfait entre l'état initial  $E_1(T_1, V_1)$  et l'état final  $E_2(T_2, V_2)$  est :

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = n \cdot C_{Vmol} \cdot \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) + n \cdot R \cdot \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)$$

De la même manière, la variation d'entropie du gaz parfait entre l'état initial  $E_1(T_1, p_1)$  et l'état final  $E_2(T_2, p_2)$  est :

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = n \cdot C_{Pmol} \cdot \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) - n \cdot R \cdot \ln \left( \frac{p_2}{p_1} \right)$$

### Homogénéité et unité :

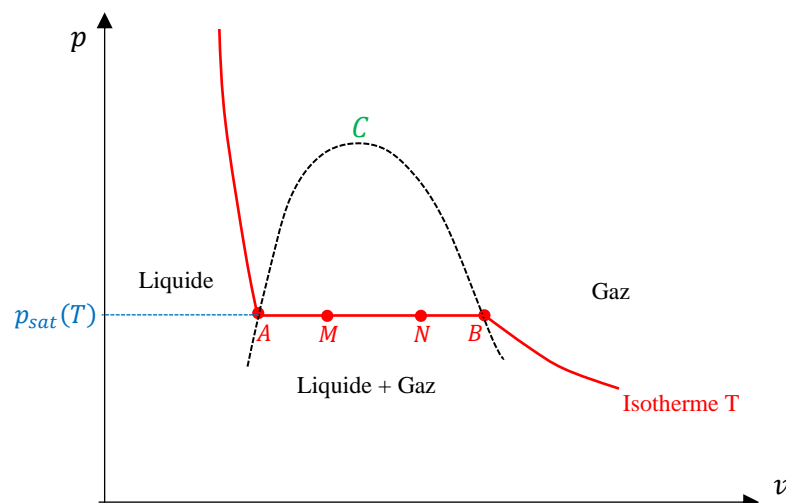
Compte tenu des relations données ci-dessus, nous pouvons noter que l'entropie est homogène à une énergie par unité de température :

$$[\text{entropie}] = \left[ \frac{\text{énergie}}{\text{température}} \right]$$

L'unité d'entropie dans le système international est le :  $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ . Par définition, les valeurs numériques de l'entropie seront petites devant celles des énergies mises en jeu au cours d'une évolution (la température étant donnée en Kelvin). Il faudra être attentif au respect du nombre de chiffres significatifs dans les applications numériques.

### 2) Entropie et variation d'entropie d'un système diphasé

Que peut-on dire de l'entropie d'un système diphasé ? Considérons un système à l'équilibre Liquide-gaz dans l'état  $M$ . L'entropie étant une grandeur extensive :  $S_M = S_l + S_g$



On note  $s$  l'entropie massique du système diphasé :

$$s_M = \frac{S_M}{m} = \frac{S_l}{m} + \frac{S_g}{m} = \left( \frac{S_l}{m_l} \right) \cdot \left( \frac{m_l}{m} \right) + \left( \frac{S_g}{m_g} \right) \cdot \left( \frac{m_g}{m} \right) = x_l \cdot s_l + x_g \cdot s_g$$

Avec  $x_l + x_g = 1$  (cf chap.I, IV.5)-a- et -b-) :

$$s_M = x_g \cdot s_g + (1 - x_g) \cdot s_l$$

Posons  $x_g = x_M$  le titre massique en gaz dans l'état  $M$ . L'entropie massique dans cet état est alors :

$$s_M = x_M \cdot s_g + (1 - x_M) \cdot s_l \quad (1)$$

On note  $\Delta s_{l \rightarrow g}(T)$  l'entropie massique de vaporisation d'un corps pur à la température  $T$  définie par :

$$\Delta s_{l \rightarrow g}(T) = s_g(T) - s_l(T) \quad (2)$$

La variation d'entropie massique d'un corps pur au cours d'une vaporisation partielle de l'état  $M$  à l'état  $N$  à la température  $T$  est donc :

$$\Delta s_{M \rightarrow N}(T) = s_N(T) - s_M(T) = x_N \cdot s_g(T) + (1 - x_N) \cdot s_l(T) - (x_M \cdot s_g(T) + (1 - x_M) \cdot s_l(T))$$

$$\Delta s_{M \rightarrow N}(T) = (x_N - x_M) \cdot s_g(T) - (x_N - x_M) \cdot s_l(T) = (x_N - x_M) \cdot (s_g(T) - s_l(T))$$

En fonction de la relation (2), on établit que la variation d'entropie massique d'un corps pur au cours d'une vaporisation partielle à la température  $T$  est :

$$\Delta s_{M \rightarrow N}(T) = (x_N - x_M) \cdot \Delta s_{l \rightarrow g}(T)$$

Rq. : On pourra noter les analogies avec l'enthalpie massique de vaporisation partielle à la température  $T$  :  $\Delta h_{M \rightarrow N}(T) = (x_N - x_M) \cdot l_{vap}(T)$  avec  $l_{vap}(T) = \Delta h_{l \rightarrow g}(T)$ .

La variation d'entropie de la masse  $m$  de corps pur subissant une vaporisation partielle de l'état  $M$  à l'état  $N$  à la température  $T$  est alors :

$$\Delta S_{M \rightarrow N} = m \cdot \Delta s_{M \rightarrow N}(T) = m \cdot (x_N - x_M) \cdot \Delta s_{l \rightarrow g}(T)$$

Ce calcul suppose que nous connaissons les entropies massiques du corps à l'état liquide et à l'état gazeux, à la température  $T$  (grandeurs tabulées).

**Bilan :** Variation d'enthalpie et variation d'entropie au cours d'une vaporisation partielle à la température  $T$  :

Variation d'enthalpie	$\Delta H_{M \rightarrow N}(T) = m \cdot \Delta h_{M \rightarrow N}(T) = m \cdot (x_N - x_M) \cdot l_{vap}(T)$ avec $l_{vap}(T) = \Delta h_{l \rightarrow g}(T) = h_g(T) - h_l(T)$
Variation d'entropie	$\Delta S_{M \rightarrow N} = m \cdot \Delta s_{M \rightarrow N}(T) = m \cdot (x_N - x_M) \cdot \Delta s_{l \rightarrow g}(T)$ avec $\Delta s_{l \rightarrow g}(T) = s_g(T) - s_l(T)$

## 3) Entropie échangée

Entre deux instants  $t_1$  et  $t_2$ , la variation d'entropie d'un système fermé est donnée par :

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = S^e_{1 \rightarrow 2} + S^c_{1 \rightarrow 2}$$

avec, par application du deuxième principe :  $S^c_{1 \rightarrow 2} \geq 0$ .

Que peut-on dire de l'entropie échangée  $S^e_{1 \rightarrow 2}$  ?

Entre l'instant  $t_1$  et l'instant  $t_2$  l'entropie échangée est égale à :

$$S^e_{1 \rightarrow 2} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T_{front}(t)}$$

Avec :

- $\delta Q$  : transfert thermique élémentaire entre  $t$  et  $t + dt$ .
- $T_{front}(t)$  : température à la frontière du système à l'instant  $t$ , là où s'effectue le transfert thermique  $\delta Q$ .

Si la température à la frontière du système est constante au cours de l'évolution de  $E_1$  à  $E_2$  (exemple : échange thermique avec un thermostat) alors :

$$T_{front}(t) = T_{front} = \text{cte}$$

Dans ce cas, l'entropie échangée devient :

$$S^e_{1 \rightarrow 2} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T_{front}} = \frac{1}{T_{front}} \int_1^2 \delta Q = \frac{Q}{T_{front}}$$

Si un système effectue des échanges thermiques au contact de  $N$  thermostats, l'entropie échangée est :

$$S^e_{1 \rightarrow 2} = \sum_{i=1}^N \frac{Q_i}{T_i}$$

avec  $Q_i$  transfert thermique réalisé au contact du thermostat de température  $T_i$ .

## 4) Entropie créée

Entre deux instants  $t_1$  et  $t_2$ , l'entropie créée dans le système est donnée par :

$$S^c_{1 \rightarrow 2} = \Delta S_{1 \rightarrow 2} - S^e_{1 \rightarrow 2}$$

Grâce aux relations données ci-dessus, nous sommes en mesure de déterminer les variations d'entropie  $\Delta S_{1 \rightarrow 2}$  d'un système. En appliquant le premier principe, nous pouvons déterminer l'entropie échangée  $S^e_{1 \rightarrow 2}$ ... et donc l'entropie créée qui doit vérifier le deuxième principe de la thermodynamique, à savoir que  $S^c_{1 \rightarrow 2} \geq 0$ .

## 5) Evolution isentropique

Un système subit une évolution isentropique si sa variation d'entropie est nulle :

$$\Delta S = 0$$

Avec  $\Delta S = S^e + S^c$ , pour qu'une évolution soit isentropique, il faut que :  $S^e = 0$ , l'évolution doit être adiabatique ( $Q = 0$ ) et que  $S^c = 0$ , l'évolution doit être réversible :

Une évolution isentropique est **adiabatique** et **réversible**

6) Evolution isentropique d'un gaz parfait : relations de Laplace

Considérons  $n$  moles de gaz parfait subissant une évolution isentropique de l'état initial  $E_1(p_1, V_1, T_1)$  vers l'état final  $E_2(p_2, V_2, T_2)$ . Sachant que la variation d'entropie d'un gaz parfait est donnée par l'identité thermodynamique :

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = n \cdot C_{Vmol} \cdot \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + n \cdot R \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = 0$$

Quelle relation existe-t-il entre les grandeurs thermodynamiques ?

En divisant par  $n \cdot C_{Vmol}$  on établit que :

$$\ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + \frac{R}{C_{Vmol}} \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = 0$$

Sachant que  $C_{Vmol} = \frac{R}{\gamma - 1}$  :

$$\ln T_1 + (\gamma - 1) \cdot \ln V_1 = \ln T_2 + (\gamma - 1) \cdot \ln V_2$$

$$\ln(T_1 \cdot V_1^{\gamma - 1}) = \ln(T_2 \cdot V_2^{\gamma - 1})$$

On en déduit que, si un gaz parfait subit une évolution isentropique de  $E_1(p_1, V_1, T_1)$  à  $E_2(p_2, V_2, T_2)$  alors :

$$T_1 \cdot V_1^{\gamma - 1} = T_2 \cdot V_2^{\gamma - 1}$$

Pour qu'une évolution soit réversible, il faut qu'elle soit « lente », cette relation est donc vérifiée à chaque instant  $t$  au cours de l'évolution de  $E_1$  à  $E_2$ . On établit donc que :

$$T \cdot V^{\gamma - 1} = \text{cte}$$

En appliquant l'équation d'état des gaz parfaits :  $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$ , si on pose que  $T = \frac{p \cdot V}{n \cdot R}$  ou  $V = \frac{n \cdot R \cdot T}{p}$  on établit les deux autres relations vérifiées également à chaque instant  $t$  :

$$p \cdot V^\gamma = \text{cte} \quad \text{et} \quad T^\gamma \cdot p^{1 - \gamma} = \text{cte}$$

Ces trois relations vérifiées uniquement pour l'évolution isentropique d'un gaz parfait constituent les **relations de Laplace** :

$p \cdot V^\gamma = \text{cte}$

$T \cdot V^{\gamma - 1} = \text{cte}$

$T^\gamma \cdot p^{1 - \gamma} = \text{cte}$

### III : Applications

1) Création d'entropie au cours d'un choc thermique

On considère le système composé par un bloc de granit de masse  $m$ , de capacité thermique massique  $C_m$ , dans un état d'équilibre  $E_0$  de température  $T_0$ . En mettant le système en contact thermique avec un thermostat de température  $T_1$ , il évolue vers un nouvel état d'équilibre noté  $E_1$ . On suppose que le solide est indilatable.

- 1) Déterminer la variation d'entropie du système ainsi que l'entropie échangée entre  $E_0$  et  $E_1$ .
- 2) On donne  $m = 2,00 \text{ kg}$ ,  $C_m = 790 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $T_0 = 308 \text{ K}$  et  $T_1 = 285 \text{ K}$ . Calculer l'entropie créée dans le système au cours de l'évolution.
- 3) L'évolution est-elle réversible ? Si non, quelles sont les causes d'irréversibilité ?
- 4) Proposez une évolution qui permettrait de faire passer le système de  $E_0$  à  $E_1$  de manière réversible. Calculer l'entropie échangée par le système au cours de cette évolution et vérifier que l'évolution proposée est effectivement réversible.

**Donnée :** entropie d'une phase condensée  $S(T) = m \cdot C_m \cdot \ln T + S_0$

#### Corrigé :

1) Nous savons que l'entropie d'une phase condensée est :  $S(T) = m \cdot C_m \cdot \ln T + S_0$ . La variation d'entropie d'une masse  $m$  de granit entre l'état initial  $E_0(T_0)$  et l'état final  $E_1(T_1)$  est donc :

$$\Delta S_{0 \rightarrow 1} = m \cdot C_m \cdot \ln \left( \frac{T_1}{T_0} \right)$$

Le système est en contact thermique avec un thermostat de température  $T_1$ . L'entropie échangée est donc :

$$S^e_{0 \rightarrow 1} = \int_0^1 \frac{\delta Q}{T_1} = \frac{Q_{0 \rightarrow 1}}{T_1}$$

Pour déterminer le transfert thermique  $Q_{0 \rightarrow 1}$  appliquons le premier principe au système entre l'état initial  $E_0(T_0)$  et l'état final  $E_1(T_1)$  :

$$\Delta E_{tot,0 \rightarrow 1} = \Delta E_{m,M0 \rightarrow 1} + \Delta U_{0 \rightarrow 1} = w^{nc}_{0 \rightarrow 1} + Q_{0 \rightarrow 1}$$

Le système est au repos macroscopique dans le référentiel d'étude ( $\Delta E_{m,M0 \rightarrow 1} = 0$ ) et il est supposé incompressible ( $w^{nc}_{0 \rightarrow 1}$ ) donc :

$$Q_{0 \rightarrow 1} = \Delta U_{0 \rightarrow 1} = m \cdot C_m \cdot (T_1 - T_0)$$

On établit que :

$$S^e_{0 \rightarrow 1} = \frac{Q_{0 \rightarrow 1}}{T_1} = \frac{m \cdot C_m \cdot (T_1 - T_0)}{T_1}$$

2) Pour savoir si l'évolution est réversible, déterminons l'entropie créée entre l'état initial  $E_0(T_0)$  et l'état final  $E_1(T_1)$  :

$$S^c_{0 \rightarrow 1} = \Delta S_{0 \rightarrow 1} - S^e_{0 \rightarrow 1}$$

En explicitant :

$$S^c_{0 \rightarrow 1} = m \cdot C_m \cdot \left( \ln \left( \frac{T_1}{T_0} \right) - \frac{T_1 - T_0}{T_1} \right)$$

A.N. :  $S^c_{0 \rightarrow 1} = 4,88 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ .

3) On vérifie que  $S^c_{0 \rightarrow 1} > 0$  ce qui est en accord avec le caractère irréversible de l'évolution. Cause d'irréversibilité : gradient thermique ( $\overrightarrow{\text{grad}} T \neq \vec{0}$ ).

4) Pour rendre l'évolution de l'état initial  $E_0(T_0)$  à l'état final  $E_1(T_1)$  réversible, il faudrait « supprimer » le gradient thermique... Pour cela, il faudrait donc que le système soit mis en contact thermique avec une « pseudo-source » thermique de température  $T(t)$  qui varierait « lentement » de la température initiale  $T_0$  à la température finale  $T_1$ . Dans ce cas, l'entropie échangée deviendrait :

$$S^e_{0 \rightarrow 1} = \int_0^1 \frac{\delta Q}{T(t)}$$

Avec  $\delta Q$  donné par le premier principe entre  $t$  et  $t + dt$  :

$$dE_{tot,0 \rightarrow 1} = dE_{m,M} + dU = \delta w^{nc} + \delta Q$$

De la même manière, on établit que :

$$\delta Q = m \cdot C_m \cdot dT$$

On établit alors que :

$$S^e_{0 \rightarrow 1} = \int_0^1 \frac{\delta Q}{T(t)} = m \cdot C_m \cdot \int_0^1 \frac{dT}{T(t)} = m \cdot C_m \cdot \ln\left(\frac{T_1}{T_0}\right)$$

Dans ces conditions, on vérifie que :

$$S^c_{0 \rightarrow 1} = \Delta S_{0 \rightarrow 1} - S^e_{0 \rightarrow 1} = 0$$

Donc l'évolution est bien réversible.

## 2) Création d'entropie dans une détente de Joule Gay-Lussac

On considère le système composé de  $n$  moles de gaz parfait de capacité thermique molaire à volume constant  $C_{Vmol}$  subissant une détente de Joule Gay-Lussac. Au cours de cette détente, le système évolue de l'état initial  $E_0(p_0, V_0, T_0)$  jusqu'à l'état final  $E_1(p_1, V_1 = 2 \cdot V_0, T_1)$ .

1) Les parois du récipient sont indéformables et athermanes. Déterminer l'état  $E_1(p_1, V_1 = 2 \cdot V_0, T_1)$  en supposant que la détente s'effectue dans le vide.

2) Calculer la variation d'entropie ainsi que l'entropie échangée par le système entre  $E_0$  et  $E_1$ .

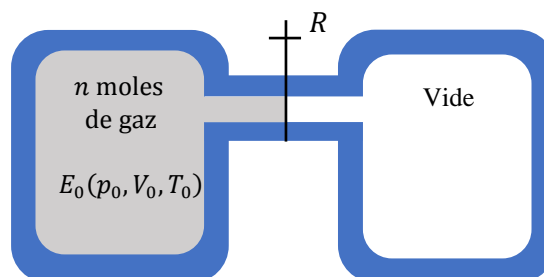
3) L'évolution est-elle réversible ? Si non, quelles sont les causes d'irréversibilité ?

**Donnée :** entropie d'un gaz parfait  $S(T, V) = n \cdot C_{Vmol} \cdot \ln T + n \cdot R \cdot \ln V + S_0$ .

### Corrigé :

1) Considérons une détente de Joule Gay-Lussac (cf Chap.II, II-7) :

A  $t \leq 0$  :



Le gaz évolue vers un nouvel état d'équilibre noté  $E_1(p_1, V_1 = 2 \cdot V_0, T_1)$ . Déterminons la température  $T_1$  ainsi que la pression  $p_1$ . Pour cela, appliquons le premier principe de la thermodynamique au système composé par les  $n$  moles de gaz entre l'état initial  $E_0(p_0, V_0, T_0)$  et l'état final  $E_1(p_1, V_1 = 2 \cdot V_0, T_1)$  :

$$\Delta E_{tot\,0\rightarrow 1} = \Delta E_{m,M\,0\rightarrow 1} + \Delta U_{0\rightarrow 1} = w^{nc}_{0\rightarrow 1} + Q_{0\rightarrow 1}$$

Le système est au repos macroscopique dans l'état initial et dans l'état final donc :  $\Delta E_{m,M\,0\rightarrow 1} = 0$ . Les parois du récipient sont athermanes donc l'évolution est adiabatique :  $Q_{0\rightarrow 1} = 0$ . La détente de Joule Gay-Lussac s'effectue dans le vide et le récipient est indéformable donc :  $w^{nc}_{0\rightarrow 1} = w_{p,0\rightarrow 1} = 0$ . On établit ainsi que la détente de Joule Gay-Lussac est iso-énergétique :

$$\Delta U_{0\rightarrow 1} = 0$$

Pour un gaz parfait :

$$\Delta U_{0\rightarrow 1} = n \cdot C_{Vmol} \cdot (T_1 - T_0) = 0$$

Donc  $T_1 = T_0$ . Sachant que  $V_1 = 2 \cdot V_0$  on en déduit que  $p_1 = \frac{p_0}{2}$  à partir de l'équation d'état des gaz parfaits. Soit l'état  $E_1 \left( p_1 = \frac{p_0}{2}; V_1 = 2 \cdot V_0; T_1 = T_0 \right)$ .

2) Nous savons que l'entropie d'un gaz parfait est donnée par :  $S(T, V) = n \cdot C_{Vmol} \cdot \ln T + n \cdot R \cdot \ln V + S_0$ . On en déduit que :

$$\Delta S_{0\rightarrow 1} = n \cdot C_{Vmol} \cdot \ln \left( \frac{T_1}{T_0} \right) + n \cdot R \cdot \ln \left( \frac{V_1}{V_0} \right)$$

Sachant que  $T_1 = T_0$  et  $V_1 = 2 \cdot V_0$  :

$$\Delta S_{0\rightarrow 1} = n \cdot R \cdot \ln 2$$

Les parois du système sont athermanes donc l'évolution du système est adiabatique donc l'entropie échangée est nulle :

$$S^e_{0\rightarrow 1} = \int_0^1 \frac{\delta Q}{T_{front}} = 0$$

3) Pour savoir si l'évolution est réversible, déterminons l'entropie créée entre l'état initial  $E_0$  et l'état final  $E_1$  :

$$S^c_{0\rightarrow 1} = \Delta S_{0\rightarrow 1} - S^e_{0\rightarrow 1} = \Delta S_{0\rightarrow 1} = n \cdot R \cdot \ln 2$$

On vérifie que  $S^c_{0\rightarrow 1} > 0$  ce qui est en accord avec le caractère irréversible de l'évolution. Causes d'irréversibilité : gradient de pression ( $\vec{\text{grad}} p \neq \vec{0}$ ) et viscosité.

### 3) Détente de Joule-Thomson d'un fréon

Dans une machine frigorifique, un fréon subit une détente de Joule-Thomson de l'état (A) à l'état (B),  $x$  désignant le titre en vapeur, on donne  $T_A = 303 \text{ K}$ ,  $p_A = \pi(T_A) = 7,50 \text{ bars}$ ,  $x_A = 0$  et  $T_B = 263 \text{ K}$ ,  $p_B = \pi(T_B) = 2,20 \text{ bars}$ , l'enthalpie de vaporisation à  $T = 263 \text{ K}$  notée  $l_{263} = 159 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$  et la capacité thermique massique du fréon liquide  $C_m = 0,960 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  supposée indépendante de la température.

1) Sachant que la détente de Joule-Thomson du fréon est isenthalpique, déterminer le titre massique en vapeur dans l'état (B), noté  $x_B$  en fonction des données.

2) Sachant que la détente de Joule-Thomson est adiabatique (cf Chap. IV), déterminer la variation d'entropie massique  $\Delta s_{AB}$ , l'entropie massique reçue ainsi que l'entropie massique créée. Commenter.

### Corrigé :

1) Nous savons que l'évolution de  $A \rightarrow B$  est isenthalpique :  $\Delta h_{A \rightarrow B} = 0$  (où  $h$  est l'enthalpie massique du fréon). Compte tenu du fait que l'enthalpie est une fonction d'état, sa variation ne dépend pas du chemin suivi pour aller de  $A \rightarrow B$ , mais uniquement de l'état initial et de l'état final. On peut donc considérer que :

$$\Delta h_{A \rightarrow B} = \Delta h_{A \rightarrow D} + \Delta h_{D \rightarrow B}$$

Sachant que de :

- $A \rightarrow D$  le corps pur est à l'état liquide (saturant), on peut poser que :

$$\Delta h_{A \rightarrow D} = C_m \cdot (T_D - T_A) = C_m \cdot (T_B - T_A)$$

- $D \rightarrow B$  le corps pur subit une vaporisation partielle à la température  $T_B = 263 \text{ K}$  :

$$\Delta h_{D \rightarrow B} = (x_B - x_D) \cdot l_{263} = x \cdot l_{263}$$

avec  $x_B = x$  et  $x_D = 0$ .

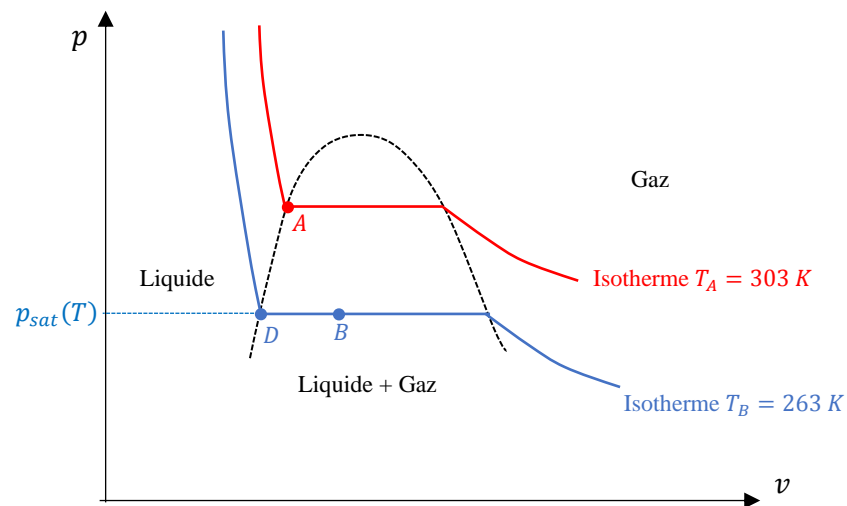
On établit ainsi que :

$$C_m \cdot (T_B - T_A) + x \cdot l_{263} = 0$$

Soit :

$$x = -\frac{C_m \cdot (T_B - T_A)}{l_{263}}$$

A.N. :  $x = 24,2 \%$



2) Comme l'enthalpie, l'entropie est une fonction d'état, de la même manière qu'à la question 1), nous pouvons poser que :

$$\Delta s_{A \rightarrow B} = \Delta s_{A \rightarrow D} + \Delta s_{D \rightarrow B}$$

où  $s$  est l'entropie massique du fréon.

- De  $A \rightarrow D$  le corps pur est à l'état liquide (saturant), donc :

$$\Delta s_{A \rightarrow D} = C_m \cdot \ln\left(\frac{T_D}{T_A}\right) = C_m \cdot \ln\left(\frac{T_B}{T_A}\right)$$

- De  $D \rightarrow B$  le corps pur subit une vaporisation partielle à la température  $T_B = 263 \text{ K}$ . Les entropies massiques sont des grandeurs tabulées. Si nous connaissions ces entropies massiques, nous pourrions déterminer  $\Delta s_{D \rightarrow B} = (x_B - x_D) \cdot \Delta s_{l \rightarrow g}(T) = x \cdot \Delta s_{l \rightarrow g}(T)$  avec  $\Delta s_{l \rightarrow g}(T) = s_g(T) - s_l(T)$ .

Comment faire sans les entropies massiques ?

On peut faire l'hypothèse que l'évolution de  $D \rightarrow B$  est isotherme (à la température  $T_B$ ) et donc isobare et quelle est également réversible. Alors :

$$\Delta S_{D \rightarrow B} = \frac{\Delta h_{D \rightarrow B}(T_B)}{T_B}$$

En effet :

$$\Delta S_{D \rightarrow B} = s^e_{D \rightarrow B} + s^c_{D \rightarrow B}$$

Pour une évolution réversible :  $s^c_{D \rightarrow B} = 0$

Pour une évolution isobare, à la température  $T_B$  :  $s^e_{D \rightarrow B} = \frac{q_{D \rightarrow B}}{T_B} = \frac{\Delta h_{D \rightarrow B}(T_B)}{T_B}$

Avec  $\Delta S_{A \rightarrow B} = \Delta S_{A \rightarrow D} + \Delta S_{D \rightarrow B}$  :

$$\Delta S_{A \rightarrow B} = C_m \cdot \ln\left(\frac{T_B}{T_A}\right) + \frac{\Delta h_{D \rightarrow B}(T_B)}{T_B}$$

La détente de Joule-Thomson est adiabatique donc :

$$s^e_{A \rightarrow B} = \int_A^B \frac{\delta q}{T_{Front}} = 0$$

On en déduit que :

$$s^c_{A \rightarrow B} = \Delta S_{A \rightarrow B} - s^e_{A \rightarrow B} = \Delta S_{A \rightarrow B}$$

A.N. :  $s^c_{A \rightarrow B} = 9,78 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

On vérifie que  $s^c_{A \rightarrow B} > 0$  : la détente de Joule-Thomson est irréversible.

#### 4) Entropie de mélange et paradoxe de Gibbs

On considère le système composé par  $n_1$  moles de dioxygène et  $n_2$  moles d'argon séparés par une cloison mobile diathermane. Initialement, les  $n_1$  moles de dioxygène et  $n_2$  moles de d'argon sont dans les états  $E_{i,1}(T_i, V_i, p_{i,1})$  et  $E_{i,2}(T_i, V_i, p_{i,2})$  à l'équilibre thermodynamique.

A un instant  $t$  que l'on prend comme origine des temps, on retire la cloison qui sépare les deux gaz. Le système évolue vers un nouvel état d'équilibre caractérisé par  $E_{f,1}(T_f, V_{f,1}, p_{f,1})$  et  $E_{f,2}(T_f, V_{f,2}, p_{f,2})$ . Toutes les parois qui délimitent les frontières entre le système et le milieu extérieur sont supposées athermanes.

1) Que représentent les pressions  $p_{f,1}$  et  $p_{f,2}$  ? Exprimer la pression totale dans le récipient à l'équilibre en fonction de  $p_{f,1}$  et  $p_{f,2}$ .

2) Déterminer  $E_{f,1}(T_f, V_{f,1}, p_{f,1})$  et  $E_{f,2}(T_f, V_{f,2}, p_{f,2})$  en fonction des données.

3) Calculer la variation d'entropie ainsi que l'entropie échangée par le système entre  $E_i$  et  $E_f$ .

4) L'évolution est-elle réversible ? Si non, quelles sont les causes d'irréversibilité ?

5) Calculer l'entropie créée au cours de l'évolution pour  $E_{i,1}(T_i = 300 \text{ K}, V_i = 10,0 \text{ L}, p_{i,1} = 1,00 \cdot 10^5 \text{ Pa})$  et  $E_{i,2}(T_i = 300 \text{ K}, V_i = 10,0 \text{ L}, p_{i,2} = 5,00 \cdot 10^5 \text{ Pa})$ .

6) Paradoxe de Gibbs...que devient l'entropie créée si on remplace les  $n_2$  moles d'argon par  $n_1$  moles de dioxygène ? Commenter ce résultat connu sous le nom de "paradoxe de Gibbs".

**Donnée :** entropie d'un gaz parfait  $S(T, p) = n \cdot C_{pmol} \cdot \ln T - n \cdot R \cdot \ln p + S_0$ .

#### Corrigé :

1) On suppose que les gaz sont assimilables à des gaz parfaits.  $p_{f,1}$  et  $p_{f,2}$  sont les pressions partielles relatives aux  $n_1$  moles de dioxygène et  $n_2$  moles d'argon :

$$p_{f,1} = \frac{n_1 \cdot R \cdot T_{f1}}{V_{f1}} = \frac{n_1 \cdot R \cdot T_f}{2 \cdot V_i}$$

$$p_{f,2} = \frac{n_2 \cdot R \cdot T_{f2}}{V_{f2}} = \frac{n_2 \cdot R \cdot T_f}{2 \cdot V_i}$$

avec  $T_{f1} = T_{f2} = T_f$  à l'équilibre thermodynamique dans l'état final.

Par application de la loi de Dalton, la pression totale dans le récipient est :

$$p_f = p_{f,1} + p_{f,2} = \frac{(n_1 + n_2) \cdot R \cdot T_f}{2 \cdot V_i} = \frac{n_{tot} \cdot R \cdot T_f}{2 \cdot V_i}$$

2) Afin de déterminer  $T_f$  appliquons le premier principe au système  $S = \{n_1 + n_2\}$  :

$$\Delta E_{tot} = \Delta U + \Delta E_{m,M} = w^{nc} + Q$$

Le système est isolé (parois athermanes et indéformables) et le gaz est au repos macroscopique dans l'état initial et dans l'état final (donc  $\Delta E_{m,M} = 0$ ), on peut donc poser que :

$$\Delta U = 0$$

L'énergie interne est une grandeur extensive, donc :

$$\Delta U_1 + \Delta U_2 = 0$$

En explicitant :

$$n_1 \cdot C_{Vmol\ 1} \cdot (T_f - T_i) + n_2 \cdot C_{Vmol\ 2} \cdot (T_f - T_i) = 0$$

On en déduit que :

$$T_f = T_i$$

3) L'entropie est une grandeur extensive donc la variation d'entropie du système est :

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$$

En explicitant :

$$\Delta S = n_1 \cdot C_{pmol\ 1} \cdot \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) - n_1 \cdot R \cdot \ln\left(\frac{p_{f1}}{p_{i1}}\right) + n_2 \cdot C_{pmol\ 2} \cdot \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) - n_2 \cdot R \cdot \ln\left(\frac{p_{f2}}{p_{i2}}\right)$$

Avec  $T_f = T_i$  :

$$\Delta S = -n_1 \cdot R \cdot \ln\left(\frac{p_{f1}}{p_{i1}}\right) - n_2 \cdot R \cdot \ln\left(\frac{p_{f2}}{p_{i2}}\right)$$

Avec :  $p_{f,1} = \frac{n_1 \cdot R \cdot T_i}{2 \cdot V_i}$  et  $p_{i1} = \frac{n_1 \cdot R \cdot T_i}{V_i}$  donc  $\frac{p_{f1}}{p_{i1}} = \frac{1}{2}$  De même,  $\frac{p_{f2}}{p_{i2}} = \frac{1}{2}$  donc :

$$\Delta S = -n_1 \cdot R \cdot \ln\left(\frac{1}{2}\right) - n_2 \cdot R \cdot \ln\left(\frac{1}{2}\right) = (n_1 + n_2) \cdot R \cdot \ln(2)$$

Le système est isolé donc l'entropie échangée est nulle :

$$S^e = \int_i^f \frac{\delta Q}{T_{front}(t)} = 0$$

4) L'entropie créée est donnée par :

$$S^c = \Delta S - S^e = \Delta S = (n_1 + n_2) \cdot R \cdot \ln(2)$$

On vérifie que  $S^c > 0$ , ce qui est en accord avec le caractère irréversible de l'évolution. Sources d'irréversibilité : gradient de pression (ou de concentration) et viscosité.

5) A.N. :  $S^c = 13,9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ .

6) Si on remplace les  $n_2$  moles d'argon par  $n_1$  moles de dioxygène, l'entropie créée devient :

$$S^c = (2 \cdot n_1) \cdot R \cdot \ln(2) = 4,62 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

Ce résultat illustre le paradoxe de Gibbs. En apparence, le système n'a pas évolué et pourtant l'entropie créée est positive... ceci résulte du fait que, pour le calcul de l'entropie créée, les molécules sont discernables.