

Deuxième principe. Bilans d'entropie.

24

Le deuxième principe de la thermodynamique fixe une condition pour le sens d'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 Le deuxième principe de la thermodynamique

1.1 Transformations irréversibles et transformations réversibles

a) Exemples

Détente de Joule - Gay Lussac Un récipient calorifugé rigide et indéformable comporte deux compartiments de volumes V_0 et V_1 . Dans l'état initial, l'un contient un gaz de variables d'état $(T_i, P_i, V_i = V_0)$ et l'autre est vide (voir figure 24.1). On ouvre le robinet permettant la communication entre les deux compartiments. Dans l'état d'équilibre final le gaz occupe les deux compartiments et a pour variables d'état $(T_f, P_f, V_f = V_0 + V_1)$.

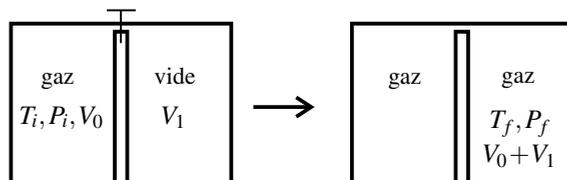


Figure 24.1 – Détente de Joule - Gay Lussac.

Cette transformation est un exemple de **transformation irréversible**. Il n'est pas possible de revenir en arrière. Pour ramener l'échantillon de gaz dans l'état initial il faut utiliser un matériel supplémentaire (compresseur).

Mise en contact avec un thermostat On considère un échantillon de métal initialement à la température 10°C que l'on met en contact avec un thermostat de température égale à 20°C . La figure 24.2(a) montre le résultat d'un calcul de simulation donnant la température θ du métal en fonction du temps (courbe gris foncé) : θ évolue de 10°C à 20°C , température imposée par le thermostat, en une durée de l'ordre de 5 minutes.

Pour ramener le métal à l'état initial on le met en contact avec un thermostat à 10°C . Le résultat de la simulation est la courbe gris clair de la figure 24.2 (a).

Les deux transformations sont-elles inverses l'une de l'autre ? La réponse est négative : par exemple la température met moins de temps pour diminuer de 20 à 19°C dans la deuxième expérience que pour augmenter 19 à 20°C dans la première. En fait, la première transformation est **irréversible** : elle ne peut être décrite « à l'envers ».

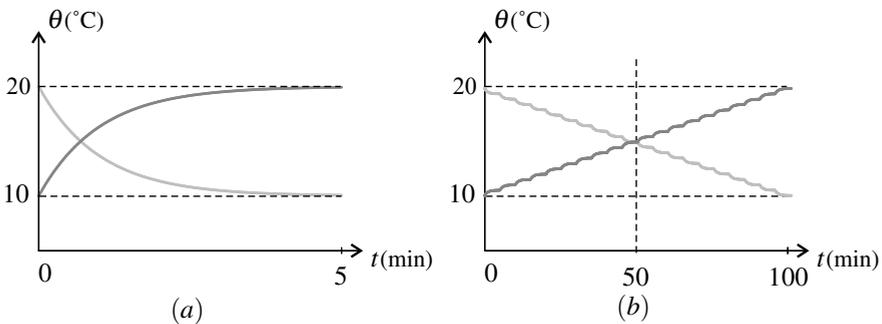


Figure 24.2 – Évolution de la température du métal entre 10°C et 20°C : (a) transformation en une étape ; (b) la transformation en 20 en étapes.

Peut-on faire évoluer le métal du même état initial vers le même état final par une transformation réversible ?

On voit sur la figure 24.2(b) la simulation d'une expérience en 20 étapes : le métal, initialement à 10°C , est mis successivement en contact, pendant 5 min, avec des thermostats de températures $10,5 - 11,0 - 11,5^{\circ}\text{C}$... qui augmentent à chaque étape de $0,5^{\circ}\text{C}$, jusqu'à 20°C . L'évolution de sa température est représentée en gris foncé. La courbe est constituée de 20 petites courbes analogues à la courbe en gris foncé de la figure 24.2(a) : la température du métal atteint la température de chacun des thermostats successifs en 5 minutes (cette durée est indépendante de la différence de température initiale entre le métal et le thermostat). Comme la différence de température entre deux thermostats successifs est petite, la différence entre la température du métal et la température du thermostat reste toujours petite.

On voit aussi sur la figure 24.2(b) l'évolution de la température du métal initialement à 20°C que l'on met en contact avec les mêmes thermostats dans l'ordre inverse (courbe en gris clair). Les courbes sont presque symétriques l'une de l'autre par rapport à la droite verticale $t = 50$ min. Les deux transformations sont quasiment identiques mais de sens inverse. Ces transformations sont presque réversibles. Cependant elles prennent un temps beaucoup plus long que les transformations avec un seul thermostat.

b) Causes d'irréversibilité

Comme on l'a vu au chapitre 22, un système initialement à l'équilibre dont on change les conditions extérieures évolue de son état d'équilibre initial i (dans lequel il ne peut plus rester) vers un état d'équilibre f . Une telle évolution est toujours irréversible.

L'irréversibilité n'est pas l'impossibilité de revenir de l'état f à l'état i , mais l'impossibilité de le faire sans changer fortement les conditions extérieures (par exemple pour la transformation de la figure 24.2(a), il faut changer de thermostat).

Tout déséquilibre d'un système thermodynamique provoque une évolution irréversible. Ainsi, une transformation est irréversible dans les circonstances suivantes :

1. Il n'y a pas équilibre mécanique : la pression n'est pas la même de part et d'autre d'une paroi mobile située à l'intérieur du système ou bien séparant le système de l'extérieur. C'est l'**irréversibilité mécanique**.
2. Il n'y a pas équilibre thermique : la température n'est pas homogène dans le système ou la température du système est différente de la température de l'extérieur avec lequel il échange du transfert thermique. C'est l'**irréversibilité thermique**.
3. Il n'y a pas équilibre de diffusion : la densité moléculaire est inhomogène ou un changement d'état a lieu à une température T sous une pression P telles que $P \neq P_{I-II}(T)$, pression d'équilibre entre les deux phases concernées.

Il existe aussi des phénomènes dont la présence rend les transformations irréversibles : l'effet Joule dans une résistance électrique, les frottements à l'intérieur d'un fluide (frottements visqueux), les frottements entre un fluide et un solide ou entre deux solides.

c) Transformations réversibles

Une transformation thermodynamique d'un système est **réversible** si :

- les contraintes extérieures varient continûment et suffisamment lentement pour que le système soit toujours à l'équilibre ;
- on peut inverser le sens de la transformation par un changement infinitésimal de ces contraintes.

La première condition définit une transformation **quasistatique**. Elle assure que les variables et fonctions d'état du système restent constamment définies tout au long de la transformation. Toute transformation réversible est quasistatique, mais la réciproque n'est pas vraie.

Une transformation réversible est nécessairement infiniment lente. C'est donc un modèle théorique de peu d'intérêt pratique *a priori*. Cependant, la théorie des machines thermiques (voir le chapitre suivant) montre qu'une machine fonctionnant avec des transformations réversibles a un rendement maximal. L'intérêt de ce modèle théorique est qu'il permet de savoir quelle performance maximale on peut atteindre. Pour se rapprocher de la performance maximale on cherche à réduire le plus possible les causes d'irréversibilité.

1.2 Le deuxième principe de la thermodynamique

Le deuxième principe de la thermodynamique introduit une distinction entre les transformations réversibles et les transformations irréversibles que le premier principe ne fait pas.

a) La fonction d'état entropie

Le deuxième principe de la thermodynamique suppose l'existence d'une nouvelle fonction d'état des systèmes thermodynamiques appelée **entropie**, fonction d'état **extensive** et **additive**, soit telle que :

$$S_{\Sigma_1 + \Sigma_2} = S_{\Sigma_1} + S_{\Sigma_2},$$

si on réunit deux systèmes Σ_1 et Σ_2 . Cette fonction est définie par le deuxième principe dont l'énoncé est donné ci-dessous et on peut lui donner une interprétation à l'échelle microscopique qui sera commentée à la fin de ce chapitre : il s'agit d'une mesure du désordre moléculaire.

L'entropie se mesure en $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$.

b) Énoncé

Le **deuxième principe** s'énonce ainsi :

Lorsqu'un système Σ subit une transformation d'un état initial i à un état final f , la variation $\Delta S = S_f - S_i$ de son entropie est :

$$\Delta S = S_{\text{éch}} + S_{\text{créée}}. \quad (24.1)$$

Dans cette formule $S_{\text{éch}}$ est un **terme d'échange** dont l'expression est :

$$S_{\text{éch}} = \frac{Q}{T_S},$$

où T_S est la température de la surface du système traversée par le transfert thermique. Le **terme de création** $S_{\text{créée}}$ est tel que :

$$S_{\text{créée}} \geq 0,$$

avec :

- $S_{\text{créée}} > 0$, pour une transformation irréversible,
- $S_{\text{créée}} = 0$, pour une transformation réversible.

c) Cas d'un système isolé

Dans le cas d'un système isolé, système n'échangeant ni énergie ni matière avec l'extérieur, Q est nul donc le terme d'échange aussi : $S_{\text{éch}} = 0$. Par suite : $\Delta S = S_{\text{créée}} \geq 0$.

L'entropie S d'un système isolé ne peut que croître au cours d'une transformation.

Lors d'une évolution spontanée d'un système isolé, évolution nécessairement irréversible, son entropie croît. L'évolution s'arrête lorsque le système isolé a atteint un état dans lequel son entropie est maximale, qu'il ne peut plus quitter (car son entropie diminuerait).

L'état d'équilibre d'un système isolé est celui dans lequel son entropie est maximale.

d) Cas d'une transformation adiabatique

Dans le cas d'une transformation adiabatique, le transfert thermique reçu est nul donc l'entropie échangée aussi : $S_{\text{éch}} = 0$. Par suite, $\Delta S = S_{\text{créée}} \geq 0$ donc $\Delta S > 0$ si la transformation est irréversible et $\Delta S = 0$ si la transformation est réversible.

L'entropie d'un système augmente au cours d'une transformation adiabatique et irréversible.

L'entropie d'un système ne varie pas au cours d'une transformation adiabatique et réversible. Une transformation **adiabatique et réversible** est une transformation **isentropique**.

e) Remarque importante

L'équation (24.1) est relative à un système Σ et à une transformation de ce système. Chaque fois qu'on l'écrit il faut bien préciser le système choisi et la transformation considérée.

Le terme $\Delta S = S_f - S_i$ ne dépend que des états initial et final de la transformation et ne dépend pas du chemin suivi. C'est ce qui est contenu dans la notation abrégée « Δ ».

En revanche :

- le terme d'entropie échangée $S_{\text{éch}}$ dépend du chemin suivi entre l'état initial et l'état final comme le transfert thermique Q à partir duquel il se calcule ;
- par conséquent, le terme d'entropie créée $S_{\text{créée}}$ dépend aussi du chemin suivi.

Les trois termes de l'équation (24.1) n'ont pas le même statut, ce que la notation souligne par la présence ou l'absence du « Δ » devant les termes.



C'est une erreur grave de mettre un « Δ » devant $S_{\text{éch}}$ ou $S_{\text{créée}}$.

2 Entropie d'un échantillon de corps pur

On va donner les expressions de la fonction d'état entropie pour un échantillon de corps pur. Ces expressions seront systématiquement fournies au candidat si elles sont nécessaires lors des épreuves des concours. Toutefois les résultats encadrés en gris sont à connaître par cœur ou à savoir retrouver seul.

En utilisant l'extensivité et l'additivité de l'entropie, on peut calculer à partir de ces expressions l'entropie de systèmes plus compliqués.

2.1 Entropie d'un gaz parfait

a) Entropies molaire et massique

On considère un échantillon de gaz parfait de taille donnée par sa quantité de matière n ou sa masse m . Ce gaz parfait a un rapport des capacités thermiques molaires à pression constante et à volume constant γ **supposé indépendant de la température**. L'état du système est déterminé par les trois variables d'état (T, P, V) liées par l'équation d'état $PV = nRT$. L'entropie du système dans l'état (T, P, V) est, par extensivité :

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

où $S_m(T, P)$ est l'entropie molaire du gaz parfait et $s(T, P)$ l'entropie massique, à la température et sous la pression du système.

Les entropies molaire et massique sont des grandeurs intensives qui se mesurent respectivement en $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$.

L'expression de l'entropie molaire en fonction des variables intensives (T, P) est :

$$S_m = \frac{R\gamma}{\gamma-1} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - R \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) + S_{m0}, \quad (24.2)$$

où T_0 et P_0 sont une température et une pression de référence et S_{m0} l'entropie molaire dans l'état (T_0, P_0) . De même :

$$s = \frac{R\gamma}{M(\gamma-1)} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - \frac{R}{M} \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) + s_0, \quad (24.3)$$

où M est la masse molaire du gaz parfait et s_0 l'entropie massique dans l'état (T_0, P_0) .

b) Entropie d'un échantillon de gaz parfait

En utilisant ce qui précède et l'équation d'état $PV = nRT$ des gaz parfaits, on peut exprimer l'entropie de l'échantillon de gaz :

- en fonction des variables d'état (T, P) :

$$S = \frac{nR\gamma}{\gamma-1} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - nR \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) + S_0, \quad (24.4)$$

en notant $S_0 = nS_{m0}$ l'entropie dans l'état (T_0, P_0) ;

- en fonction des variables d'état (T, V) :

$$S = \frac{nR}{\gamma-1} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + nR \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) + S_0, \quad (24.5)$$

où $V_0 = \frac{nRT_0}{P_0}$ et où S_0 est l'entropie dans l'état (T_0, V_0) ;

- en fonction des variables d'état (P, V) :

$$S = \frac{nR}{\gamma-1} \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) + \frac{nR\gamma}{\gamma-1} \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) + S_0, \quad (24.6)$$

où S_0 est l'entropie dans l'état (P_0, V_0) .

Sur toutes ces formules on voit que l'entropie augmente avec la température et le volume, ce qui se comprend intuitivement : si la température augmente la vitesse d'agitation thermique augmente donc le désordre moléculaire augmente. Si le volume accessible aux molécules augmente le désordre moléculaire augmente aussi.

En revanche, on ne peut rien dire *a priori* sur l'influence de la pression : d'après la formule (24.6) l'entropie augmente avec la pression quand on maintient le volume constant et d'après la formule (24.4) elle diminue avec la pression quand on maintient la température constante.

c) Loi de Laplace

La **loi de Laplace** est une relation vérifiée par des variables d'état d'un gaz parfait au cours d'une **transformation adiabatique et réversible**.

On a vu plus haut qu'une transformation adiabatique ($Q = 0$ donc $S_{\text{éch}} = 0$) et réversible ($S_{\text{créée}} = 0$) est une transformation **isentropique** : $\Delta S = 0$ soit $S_f = S_i$.

Si la transformation est réversible, le système est à chaque instant très proche d'un état d'équilibre, de sorte que ses variables d'état et ses fonctions d'état restent constamment définies. Ainsi, on peut dire que tout au long de la transformation adiabatique et réversible, l'entropie est définie et garde une valeur constante :

$$S = \text{constante} = S_i,$$

où S_i est sa valeur dans l'état initial.

Dans le cas d'un gaz parfait, on en déduit, en utilisant la relation (24.6) que :

$$\frac{nR}{\gamma-1} \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) + \frac{nR\gamma}{\gamma-1} \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) + S_0 = \frac{nR}{\gamma-1} \ln\left(\frac{P_i}{P_0}\right) + \frac{nR\gamma}{\gamma-1} \ln\left(\frac{V_i}{V_0}\right) + S_0,$$

soit, après multiplication des deux membres de l'égalité par $\frac{\gamma-1}{nR}$ et simplification :

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) + \gamma \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) = \ln\left(\frac{P_i}{P_0}\right) + \gamma \ln\left(\frac{V_i}{V_0}\right),$$

soit encore, en utilisant les formules $\alpha \ln x = \ln(x^\alpha)$ et $\ln x + \ln y = \ln(xy)$:

$$\ln\left(\frac{PV^\gamma}{P_0V_0^\gamma}\right) = \ln\left(\frac{P_iV_i^\gamma}{P_0V_0^\gamma}\right),$$

et finalement, en prenant l'exponentielle des deux membres (pour $x > 0$, $\exp(\ln x) = x$) et en multipliant les deux membres de l'égalité par $P_0V_0^\gamma$, on arrive à :

$$PV^\gamma = P_iV_i^\gamma. \quad (24.7)$$

En partant de l'expression (24.4) de l'entropie et en appliquant la même méthode, on aboutit à la relation :

$$T^\gamma P^{1-\gamma} = T_i^\gamma P_i^{1-\gamma}. \quad (24.8)$$

Enfin, en partant de l'expression (24.5) de l'entropie et en appliquant la même méthode on aboutit à la relation :

$$TV^{\gamma-1} = T_i V_i^{\gamma-1}. \quad (24.9)$$

Les relations (24.7), (24.8) et (24.9) sont les trois formes de la loi de Laplace, qu'il faut connaître. Cependant, un seul effort de mémoire est nécessaire car on retrouve facilement les deux autres à partir de l'une d'entre elles. Par exemple, si l'on sait que $PV^\gamma = P_i V_i^\gamma$, on trouve la relation entre T et P (par exemple) en utilisant l'équation d'état. Pour cela on remplace V par $\frac{nRT}{P}$ et V_i par $\frac{nRT_i}{P_i}$. Il vient :

$$P \left(\frac{nRT}{P} \right)^\gamma = P_i \left(\frac{nRT_i}{P_i} \right)^\gamma \quad \text{soit} \quad P^{1-\gamma} T^\gamma = P_i^{1-\gamma} T_i^\gamma,$$

après simplification du facteur $(nR)^\gamma$.

Si un gaz parfait, dont le rapport des capacités thermiques à pression et volume constants γ ne dépend pas de T , subit une transformation **adiabatique et réversible** ou bien **isentropique**, ses variables d'état (T_i, P_i, V_i) dans l'état initial, (T, P, V) dans un état quelconque au cours de la transformation et (T_f, P_f, V_f) dans l'état final vérifient :

$$\begin{aligned} P_i V_i^\gamma &= PV^\gamma = P_f V_f^\gamma, \\ T_i^\gamma P_i^{1-\gamma} &= T^\gamma P^{1-\gamma} = T_f^\gamma P_f^{1-\gamma}, \\ T_i V_i^{\gamma-1} &= TV^{\gamma-1} = T_f V_f^{\gamma-1}. \end{aligned}$$

La loi de Laplace, lorsqu'elle s'applique, peut être mise à profit pour trouver les variables d'état dans l'état final.

Elle permet aussi de tracer le chemin suivi par le système dans le diagramme de Clapeyron (P, V) pour une transformation adiabatique et réversible. La courbe correspondant est appelée **courbe adiabatique** (le mot courbe est souvent sous-entendu et on dit « une adiabatique »). Elle a une équation de la forme : $PV^\gamma = \text{constante}$.

Il faut savoir distinguer, dans le diagramme de Clapeyron, une courbe adiabatique d'une **courbe isotherme** (souvent appelée simplement « isotherme ») dont l'équation est, d'après la loi des gaz parfaits, de la forme : $PV = \text{constante}$. Les deux courbes sont des courbes décroissantes (P diminue si V augmente) mais lorsqu'elles se coupent en un point **la pente de la courbe adiabatique est plus forte en valeur absolue que la pente de la courbe isotherme**. En effet, si une adiabatique coupe une isotherme au point (P_0, V_0) (voir figure 24.3) :

- pour la courbe isotherme dont l'équation est $PV = P_0 V_0$ la pente au point (P_0, V_0) est :

$$\left(\frac{dP}{dV} \right)_{\text{isotherme}} = \frac{d}{dV} \left(\frac{P_0 V_0}{V} \right) = -\frac{P_0 V_0}{V_0^2} = -\frac{P_0}{V_0};$$

- pour la courbe isotherme dont l'équation est $PV^\gamma = P_0V_0^\gamma$ la pente au point (P_0, V_0) est :

$$\left(\frac{dP}{dV}\right)_{\text{adiabatique}} = \frac{d}{dV} \left(\frac{P_0V_0^\gamma}{V^\gamma}\right) = -\gamma \frac{P_0V_0^\gamma}{V^{\gamma+1}} = -\gamma \frac{P_0}{V_0}.$$

La pente de la courbe adiabatique est plus négative puisque $\gamma > 1$.

Cette propriété est illustrée sur la figure 24.3.

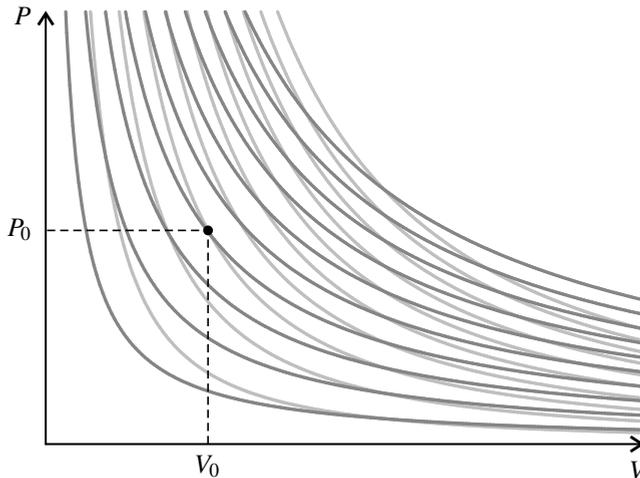


Figure 24.3 – Diagramme de Clapeyron pour un gaz parfait : les isothermes sont en gris foncé et les adiabatiques en gris clair.

2.2 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 :

$$S_m(T) = C_m \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + S_{m,0}, \quad (24.10)$$

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

$$s(T) = c \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + s_0, \quad (24.11)$$

où c est la capacité thermique massique et s_0 l'entropie molaire à la température T_0 .

2.3 Entropie d'un système diphasé

a) 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, comme au paragraphe 2.6 du chapitre 23, page 831 :

$$S = n(S_{m,I} + x_{II}(S_{m,II} - S_{m,I})) = m(s_I + x_{II}(s_{II} - s_I)). \quad (24.12)$$

b) 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 I et II 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 I et II coexistent, soit :

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

$\Delta_{I-II}s$ 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 :

$$S = n(S_{m,I} + x_{II}\Delta_{I-II}S_m) = m(s_I + x_{II}\Delta_{I-II}s). \quad (24.13)$$

c) 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 initial où il se trouve dans les phases I et II et 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 $(T_0, P_0, x_{II,f})$.

Remarque

On a donc : $P_0 = P_{I-II}(T_0)$.

La variation d'entropie est :

$$\Delta S = n(x_{II,f} - x_{II,i})\Delta_{I-II}S_m = m(x_{II,f} - x_{II,i})\Delta_{I-II}s. \quad (24.14)$$

d) Lien entre l'enthalpie et l'entropie de changement d'état

Si on réalise la transformation en mettant en contact le système avec un milieu extérieur de même température T_0 et de même pression P_0 que lui, la transformation est *réversible* puisqu'il y a équilibre thermique, mécanique, et équilibre de diffusion (puisque $P_0 = P_{I-II}(T_0)$). Cette transformation est aussi *isobare* et *isotherme*.

D'après le deuxième principe, $S_{\text{créée}} = 0$, $\Delta S = S_{\text{éch}} + S_{\text{créée}} = S_{\text{éch}}$ et $S_{\text{éch}} = \frac{Q}{T_0}$ où Q est le transfert thermique reçu par le système. Ainsi :

$$\Delta S = \frac{Q}{T_0}.$$

D'après le paragraphe 2.3 du chapitre 23, la transformation étant isobare, le transfert thermique reçu par le système est :

$$Q = \Delta H = m(x_{II,f} - x_{II,i})\Delta_{I-II}h,$$

expression donnée par la formule (23.18), page 832. Il vient donc :

$$\Delta S = m(x_{II,f} - x_{II,i})\frac{\Delta_{I-II}h}{T_0}.$$

En comparant cette expression avec la formule (24.14) on trouve que : $\frac{\Delta_{I-II}h}{T_0} = \Delta_{I-II}s$.

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 :

$$\Delta_{I-II}h(T) = T\Delta_{I-II}s(T) \quad \text{ou} \quad \Delta_{I-II}H_m(T) = T\Delta_{I-II}S_m(T). \quad (24.15)$$

e) Entropie et désordre moléculaire

Les enthalpie et entropie molaires de fusion d'un corps pur sont ainsi reliées 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 (voir chapitre 21) et que l'entropie augmente avec le désordre moléculaire.

De la même manière :

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

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

Dans l'unité du système international, $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, l'entropie molaire d'un solide est de l'ordre de quelques unités, celle d'un liquide de l'ordre de quelques dizaines et celle d'un gaz voisine de 200.

3 Exemples de bilans d'entropie

3.1 Méthode générale

Faire le bilan d'entropie pour une transformation donnée d'un système Σ consiste à :

- exprimer ou calculer la variation d'entropie ΔS du système,
- exprimer ou calculer l'entropie échangée $S_{\text{éch}}$,
- en déduire l'entropie créée $S_{\text{créée}}$.

On peut ensuite conclure sur le caractère réversible ou irréversible de la transformation et analyser les causes de l'irréversibilité éventuelle.

Dans les paragraphes suivants on applique cette démarche à différents exemples.

3.2 Exemple 1 : détente de Joule - Gay Lussac

On revient sur la détente de Joule - Gay Lussac décrite au paragraphe 1.1.

On prend pour système le gaz que l'on suppose parfait, et de rapport des capacités thermiques γ indépendant de la température. On note n la quantité de gaz.

On fait l'hypothèse que la transformation est adiabatique (elle est rapide et le récipient est calorifugé). Le premier principe donne donc un renseignement sur l'état final. Il s'écrit : $\Delta U + \Delta E_c = W + Q$. On a $\Delta E_c = 0$ car le système est, à l'échelle macroscopique, au repos dans l'état initial et dans l'état final. De plus $W = 0$ parce que les parois sont indéformables, et $Q = 0$ par hypothèse. Ainsi :

$$\Delta U = 0.$$

Or, d'après la première loi de Joule, U ne dépend que de T donc si U ne varie pas, T ne varie pas non plus. Ainsi :

$$T_f = T_i.$$

Pour calculer ΔS on utilise l'expression (24.5) puisqu'on connaît T_i, V_i, T_f et V_f :

$$\begin{aligned} \Delta S &= \left(\frac{nR}{\gamma-1} \ln \left(\frac{T_f}{T_0} \right) + nR \ln \left(\frac{V_f}{V_0} \right) + S_0 \right) - \left(\frac{nR}{\gamma-1} \ln \left(\frac{T_i}{T_0} \right) + nR \ln \left(\frac{V_i}{V_0} \right) + S_0 \right) \\ &= \frac{nR}{\gamma-1} \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) + nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right), \end{aligned}$$

en utilisant deux fois $\ln x - \ln y = \ln \left(\frac{x}{y} \right)$. Ainsi :

$$\Delta S = nR \ln \left(1 + \frac{V_1}{V_0} \right).$$

Comme la transformation est adiabatique, l'entropie échangée est nulle et :

$$S_{\text{créée}} = \Delta S = nR \ln \left(1 + \frac{V_1}{V_0} \right).$$

Elle est strictement positive. Comme dit plus haut, la transformation est irréversible. L'irréversibilité est due au déséquilibre mécanique.

Numériquement, pour $n = 1$ mol et $V_1 = V_0$, $\Delta S = S_{\text{créée}} = 5,76 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$.

3.3 Exemple 2 : mise en contact avec un thermostat

Un échantillon de gaz de température initiale T_i est mis en contact avec un thermostat de température T_0 . Dans l'état final le gaz est à la température T_0 du thermostat. On envisage soit une évolution isochore, situation représentée sur la figure 22.1 page 796, soit une évolution isobare représentée sur la figure 22.2 page 797.

On suppose le gaz parfait et de rapport des capacités thermiques γ indépendant de la température.

On note n la quantité de matière de l'échantillon. L'état initial est caractérisé par les variables d'état (T_i, P_i, V_i) , l'état final par (T_f, P_f, V_f) avec $T_f = T_0$.

a) Cas isochore

On prend pour système le gaz et les parois du récipient qui le contient (voir figure 22.1 page 796). On supposera que ces parois ont une capacité thermique négligeable devant celle du gaz, ce qui permet d'assimiler les variations d'énergie interne et d'entropie du système aux variations de ces fonctions pour le gaz seulement.

On peut exprimer la variation d'entropie du gaz entre l'état initial et l'état final en utilisant la formule (24.5). Il vient comme plus haut :

$$\Delta S = \frac{nR}{\gamma-1} \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) + nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right).$$

Puisque $V_f = V_i$ et $T_f = T_0$ on a :

$$\Delta S = \frac{nR}{\gamma-1} \ln \left(\frac{T_0}{T_i} \right) = C_V \ln \left(\frac{T_0}{T_i} \right).$$

Pour exprimer l'entropie échangée, on a besoin du transfert thermique que l'on obtient par application du premier principe avec $\Delta E_c = 0$: $Q = \Delta U - W$. On a : $\Delta U = C_V(T_f - T_i)$ puisque $C_V = \frac{nR}{\gamma-1}$ est indépendante de la température comme γ et $W = 0$ car la transformation est isochore. Ainsi :

$$Q = \Delta U = C_V(T_f - T_i) = C_V(T_0 - T_i).$$

Par ailleurs la surface du système traversée par le transfert thermique est au contact du thermostat donc à la température T_0 (ceci n'aurait pas été exact si on n'avait pas mis les parois à l'intérieur du système). Ainsi :

$$S_{\text{éch}} = \frac{Q}{T_0} = C_V \left(1 - \frac{T_i}{T_0} \right).$$

On en déduit l'entropie créée :

$$S_{\text{créée}} = \Delta S - S_{\text{éch}} = C_V \left(\frac{T_i}{T_0} - 1 - \ln \left(\frac{T_i}{T_0} \right) \right),$$

en utilisant la formule $\ln\left(\frac{1}{x}\right) = -\ln x$. Numériquement : pour $n = 1$ mol et $\gamma = 1,4$ on calcule $C_V = 20,8 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$, et pour $T_i = 293 \text{ K}$ et $T_0 = 373 \text{ K}$, on trouve $\Delta S = 5,0 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$, $S_{\text{éch}} = 0,48 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ et $S_{\text{créée}} = 4,5 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$.

L'entropie créée ne peut être que positive ou nulle. C'est bien le cas quelles que soient les températures T_0 et T_i (la capacité thermique C_V est positive) parce que, pour tout réel x , on a $x - 1 \geq \ln x$, inégalité qui exprime le fait que la courbe de la fonction logarithme est au dessous de sa tangente au point $(1, \ln 1 = 0)$ (voir figure ci-contre).

Pour T_i différent de T_0 , $S_{\text{créée}} > 0$ donc la transformation est irréversible.

L'irréversibilité est due au déséquilibre thermique entre le système et le thermostat.

Il est intéressant de regarder le comportement de $S_{\text{créée}}$ lorsque la température initiale du système est très proche de la température du thermostat. On pose alors : $T_i = T_0(1 + \varepsilon)$ avec $\varepsilon \ll 1$ et il vient :

$$S_{\text{créée}} = C_V(\varepsilon - \ln(1 + \varepsilon)) \simeq \frac{1}{2}C_V\varepsilon^2,$$

en utilisant le développement limité $\ln(1 + \varepsilon) \simeq \varepsilon - \frac{1}{2}\varepsilon^2$ (voir annexe mathématique). Cette formule montre bien que $S_{\text{créée}} > 0$ pour ε différent de 0. De plus, elle montre que le terme de création est du deuxième ordre en ε , alors que le transfert thermique, $Q = -C_V T_0 \varepsilon$, est du premier ordre.

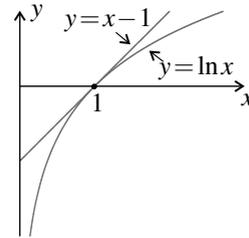
On revient au cas où T_i n'est pas proche de T_0 . On peut porter le système à la température T_0 de manière quasiment réversible, en le mettant en contact successivement avec N thermostats de températures $T_1 = T_i + \frac{T_0 - T_i}{N}$, $T_2 = T_i + 2\frac{T_0 - T_i}{N}$, ..., $T_{N-1} = T_i + (N-1)\frac{T_0 - T_i}{N}$, $T_N = T_0$. On divise ainsi par N l'écart de température entre le système et le thermostat avec lequel il est mis en contact et par N^2 la création d'entropie à chaque étape (pour N grand). Comme il y a N étapes, la création d'entropie globale tend vers 0 quand N tend vers ∞ . Pour N grand la transformation est quasiment réversible. C'est bien ce que l'on a observé sur la figure 24.2.

b) Cas isobare

Ce cas est tout à fait analogue au cas précédent. On prend pour système le gaz et les parois du récipient qui le contient (voir figure 22.2 page 797). On suppose que ces parois ont une capacité thermique négligeable devant celle du gaz, ce qui permet d'assimiler les variations d'enthalpie et d'entropie du système aux variations de ces fonctions pour le gaz seulement.

On peut exprimer la variation d'entropie du gaz entre l'état initial et l'état final en utilisant la formule (24.4) :

$$\begin{aligned} \Delta S &= \left(\frac{nR\gamma}{\gamma-1} \ln\left(\frac{T_f}{T_0}\right) - nR \ln\left(\frac{P_f}{P_0}\right) + S_0 \right) - \left(\frac{nR\gamma}{\gamma-1} \ln\left(\frac{T_i}{T_0}\right) + R \ln\left(\frac{P_i}{P_0}\right) + S_0 \right) \\ &= \frac{nR\gamma}{\gamma-1} \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) - nR \ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right). \end{aligned}$$



Puisque $P_f = P_i$ et $T_f = T_0$, on a :

$$\Delta S = \frac{nR\gamma}{\gamma-1} \ln\left(\frac{T_0}{T_i}\right) = C_P \ln\left(\frac{T_0}{T_i}\right).$$

Pour exprimer l'entropie échangée, on a besoin du transfert thermique que l'on obtient par le premier principe pour une transformation isobare : $Q = \Delta H + \Delta E_c - W_{\text{autre}}$. On a : $\Delta H = C_P(T_f - T_i)$ puisque $C_P = \frac{nR\gamma}{\gamma-1}$ est indépendante de la température comme γ , $\Delta E_c = 0$ et $W_{\text{autre}} = 0$ car seules les forces de pression travaillent. Ainsi :

$$Q = \Delta H = C_P(T_f - T_i) = C_P(T_0 - T_i).$$

Pour la même raison que dans le cas isochore :

$$S_{\text{éch}} = \frac{Q}{T_0} = C_P \left(1 - \frac{T_i}{T_0}\right).$$

On en déduit l'entropie créée :

$$S_{\text{créée}} = \Delta S - S_{\text{éch}} = C_P \left(\frac{T_i}{T_0} - 1 - \ln\left(\frac{T_i}{T_0}\right)\right).$$

La conclusion est la même : la transformation est irréversible si T_i est différent de T_0 à cause du déséquilibre thermique entre le thermostat et le système. On a une transformation réversible si on utilise un grand nombre de thermostats successifs dont les températures sont réparties entre T_i et T_0 .

3.4 Exemple 3 : compression d'un gaz parfait

a) Compression monotherme et irréversible

Un gaz, supposé parfait et de rapport des capacités thermiques γ 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 (voir figure 24.4).

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 (P_f, V_f, T_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 : $T_i = T_0$ et $T_f = T_0$.

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

- dans l'état initial : $P_i = P_0$;
- dans l'état final : $P_f = P_0 + \frac{mg}{S}$.

Enfin l'équation d'état du gaz parfait donne : $V_i = \frac{nRT_0}{P_0}$ et $V_f = \frac{nRT_0}{P_0 + \frac{mg}{S}}$.

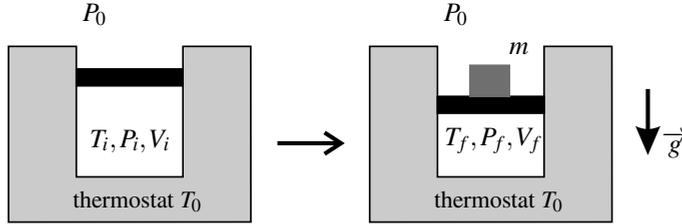


Figure 24.4 – Compression monotherme et irréversible d'un gaz.

La variation d'entropie du gaz peut être calculé à partir de l'expression (24.4). On trouve :

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

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 $P_{\text{ext}} = P_0 + \frac{mg}{S}$ et le travail donné par la formule (22.4), page 804. Ainsi :

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

On en déduit l'entropie échangée $S_{\text{éch}} = \frac{Q}{T_0}$, puisque la surface du système à travers laquelle le transfert thermique passe est à la température T_0 , soit :

$$S_{\text{éch}} = -nR \frac{mg}{P_0 S}.$$

Finalement, on obtient l'entropie créée en appliquant le deuxième principe :

$$S_{\text{créée}} = \Delta S - S_{\text{éch}} = nR \left(\frac{mg}{P_0 S} - \ln\left(1 + \frac{mg}{P_0 S}\right)\right).$$

$S_{\text{créée}} > 0$ 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.

Avec $n = 1$ mol, $S = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2$, $m = 10$ kg, $g = 9,8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$ et $P_0 = 1,0 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, on calcule : $\frac{mg}{P_0 S} = 9,8 \cdot 10^{-2}$, $\Delta S = -7,8 \cdot 10^{-1} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, $S_{\text{éch}} = -8,1 \cdot 10^{-1} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ et $S_{\text{créée}} = 3,7 \cdot 10^{-2} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$.

Si la masse ajoutée est faible, plus précisément si $\frac{mg}{P_0S} \ll 1$, on a comme plus haut :

$$S_{\text{créée}} \simeq \frac{1}{2}nR \left(\frac{mg}{P_0S} \right)^2,$$

qui est du deuxième ordre. On doit donc pouvoir rendre la transformation réversible en ajoutant progressivement de très petites masses sur le piston.

b) 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 (voir figure 24.5).

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 .

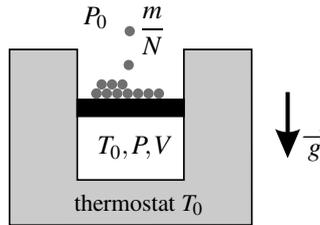


Figure 24.5 – Compression isotherme et réversible d'un gaz : un état intermédiaire.

On va faire le bilan d'entropie de cette transformation. L'état initial et l'état final sont les mêmes qu'au paragraphe précédent donc la variation d'entropie aussi.

Pour calculer le travail on peut appliquer la formule (22.7), page 807 valable pour une transformation isotherme d'un gaz parfait :

$$W_{\text{rev}} = nRT_0 \ln \left(\frac{P_f}{P_i} \right) = nRT_0 \ln \left(1 + \frac{mg}{P_0S} \right).$$

On en déduit le transfert thermique : $Q = \Delta U + \Delta E_c - W = -W$, pour les mêmes raisons que plus haut, puis l'entropie échangée :

$$S_{\text{éch, rev}} = \frac{Q}{T_0} = nRT_0 \ln \left(1 + \frac{mg}{P_0S} \right).$$

On constate que $S_{\text{éch, rev}} = \Delta S$ donc que l'entropie créée dans cette transformation est nulle. La transformation est réversible.

3.5 Exemple 4 : chauffage par effet Joule

On place une masse m d'eau liquide dans un calorimètre (dont on négligera la valeur en eau μ devant m) supposé parfaitement isolé. On plonge dans cette eau une résistance électrique R . Dans l'état initial l'eau est à la température T_i .

On fait passer un courant d'intensité I pendant une durée τ 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 ?

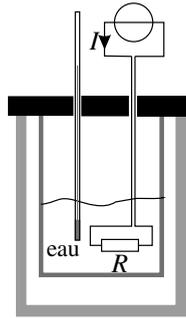


Figure 24.6 – Chauffage monobare par effet Joule.

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 $\Delta E_c = 0$. $\Delta H = mc_{\text{eau}}(T_f - T_i)$ 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 : $W_{\text{autre}} = UI\tau = RI^2\tau$. Enfin, le transfert thermique Q est nul si le calorimètre est très bien isolé thermiquement. Ainsi, le premier principe s'écrit :

$$mc_{\text{eau}}(T_f - T_i) = RI^2\tau \quad \text{d'où} \quad T_f = T_i + \frac{RI^2\tau}{mc_{\text{eau}}}.$$

La variation d'entropie de l'eau se calcule en utilisant l'expression (24.11) de l'entropie d'une phase condensée :

$$\Delta S = m \left(c_{\text{eau}} \ln \left(\frac{T_f}{T_0} \right) + s_0 \right) - m \left(c_{\text{eau}} \ln \left(\frac{T_i}{T_0} \right) + s_0 \right) = mc_{\text{eau}} \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right),$$

en utilisant $\ln x - \ln y = \ln \left(\frac{x}{y} \right)$. L'entropie échangée est nulle puisqu'il n'y a pas de transfert

thermique : $S_{\text{éch}} = 0$. Il vient finalement :

$$S_{\text{créée}} = \Delta S = mc_{\text{eau}} \ln \left(1 + \frac{RI^2\tau}{mc_{\text{eau}}T_i} \right).$$

L'entropie créée est strictement positive, la transformation est donc irréversible.

L'irréversibilité est due à l'effet Joule.

Si $RI^2\tau \ll mc_{\text{eau}}T_i$, $S_{\text{créée}} \simeq \frac{RI^2\tau}{T_i} = \frac{W_{\text{autre}}}{T_i}$. Ainsi, pour une énergie dissipée par effet Joule de 300 J et $T_i = 293$ K, l'entropie créée est $S_{\text{créée}} \simeq 1 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$.

3.6 Exemple 5 : solidification d'un liquide surfondu

Lorsqu'on refroidit progressivement un échantillon de corps pur liquide, dans un récipient en parfait état (il ne doit pas y avoir de rayures sur la paroi), le corps reste liquide même en dessous de la température de fusion T_{fus} du corps. Ce phénomène s'appelle la **surfusion** et on dit que le liquide est surfondu. Cet état d'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 $mx_{L,f}$ d'eau liquide et une masse $m(1 - x_{L,f})$ de glace, à la température T_{fus} , sous la pression P_0 . Il faut calculer $x_{L,f}$ pour connaître complètement l'état final.

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

Pour trouver x_L 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'autre force que les forces de pression et $Q = 0$ par hypothèse. Il vient donc : $\Delta H = 0$.

Pour exprimer ΔH on utilise la méthode vue dans le paragraphe 2.7 du chapitre 23. On imagine un état intermédiaire dans lequel l'eau est totalement liquide à la température T_{fus} et on écrit :

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

en utilisant les formules (23.18) et (23.17), page 832. De la relation $\Delta H = 0$ on tire :

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

Remarque

On doit avoir $0 < x_{L,f} < 1$ ce qui suppose que : $T_{\text{fus}} - \frac{\Delta_{\text{fus}}h(T_{\text{fus}})}{c_{\text{eau}}} < T_i < T_{\text{fus}}$, soit, avec $\Delta_{\text{fus}}h(T_{\text{fus}}) = 334 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ et $c_{\text{eau}} = 4,18 \text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$, $193 \text{ K} < T_i < 273 \text{ K}$. Cette condition est réaliste.

Pour calculer la variation d'entropie on utilise la même méthode :

$$\Delta S = S_f - S_i = (S_f - S_{\text{int}}) + (S_{\text{int}} - S_i) = -m(1 - x_{L,f})\Delta_{\text{fus}}s(T_{\text{fus}}) + mc_{\text{eau}} \ln\left(\frac{T_{\text{fus}}}{T_i}\right),$$

en utilisant les formules (24.14) et (24.11), page 858 et page 857.

La transformation étant supposée adiabatique, l'entropie échangée est nulle. Ainsi, l'entropie créée est $S_{\text{créée}} = \Delta S$. En utilisant la relation $T_{\text{fus}}\Delta_{\text{fus}}s(T_{\text{fus}}) = \Delta_{\text{fus}}h(T_{\text{fus}})$ et l'expression ci-dessus de $x_{L,f}$, on peut la mettre sous la forme :

$$S_{\text{créée}} = \Delta S = mc_{\text{eau}} \left(\frac{T_i}{T_{\text{fus}}} - 1 - \ln\left(\frac{T_i}{T_{\text{fus}}}\right) \right).$$

Il apparaît alors clairement que $S_{\text{créée}} > 0$ pour $T_i \neq T_{\text{fus}}$. La transformation est irréversible. L'irréversibilité est due au fait que la transformation de phase n'est pas faite dans les conditions de l'équilibre.

Pour $T_i = 265 \text{ K}$ et $m = 0,10 \text{ kg}$ on trouve $S_{\text{créée}} = 25 \cdot 10^{-3} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$.

SYNTHÈSE*SAVOIRS*

- causes d'irréversibilité
- conditions pour la réversibilité
- deuxième principe
- loi de Laplace
- définition de l'entropie de changement d'état
- relation entre l'entropie et l'enthalpie de changement d'état

SAVOIR-FAIRE

- analyser les causes d'irréversibilité
- faire un bilan d'entropie
- utiliser une expression fournie de l'entropie
- exploiter l'extensivité et l'additivité de l'entropie
- exprimer l'entropie d'un système diphasé en fonction des entropies molaires ou massiques de deux phases
- exprimer l'entropie d'un système diphasé en fonction de l'entropie molaire ou massique d'une des phases et de l'entropie de changement d'état

MOTS-CLÉS

- | | | |
|---------------------|--|---------------------|
| • réversible | • entropie échangée | • entropie massique |
| • irréversible | • entropie créée | • entropie molaire |
| • deuxième principe | • transformation adiabatique et réversible | |
| • entropie | | |