

Second principe de la thermodynamique

Introduction

Jusqu'à présent, nous nous sommes seulement intéressés à des situations pour lesquelles un système thermodynamique évolue entre un état d'équilibre initial et un état d'équilibre final après avoir subi toute une série de transformations. L'application du premier principe de la thermodynamique traduit la conservation de l'énergie entre ces deux états et rien n'interdit que le système évolue spontanément de l'état initial vers l'état final ou de l'état final vers l'état final. Cependant l'expérience quotidienne montre que certaines évolutions sont spontanément impossibles à réaliser. Par exemple, si on sort un glaçon du congélateur et si on le place à l'air ambiant, il est évident que le glaçon s'échauffe et fond. À l'équilibre, le glaçon est liquide et sa température est égale à la température extérieure. Cependant, le premier principe n'interdit pas que spontanément, partant du glaçon fondu, il puisse puiser de l'énergie de la pièce pour se refroidir et se solidifier. En quelque sorte, il se refroidirait grâce à une source chaude ; ce qui est bien évidemment impossible. Pour traduire cette impossibilité il est nécessaire d'avoir un principe d'évolution : c'est le second principe de la thermodynamique.

Plan du chapitre 21

A. Second principe de la thermodynamique

1. Énoncés	x
2. Entropie	x
3. Entropie échangée	x
4. Entropie créée	x
5. Représentation	x

B. Entropie des gaz, liquides et solides

1. Gaz	x
2. Liquide	x
3. Solide	x

C. Application : calcul de l'entropie créée

1. Contact de deux solides à des températures différentes	x
2. Solide en contact avec un thermostat	x

Méthodes	x
----------------	---

Exercices	x
-----------------	---

A. Second principe de la thermodynamique

A.1. Énoncés

A.1.1. Second principe de la thermodynamique pour un système isolé

Énoncé 1

À tout système thermodynamique **isolé** (Σ), il existe une fonction d'état notée S appelée **entropie**. Au cours de son évolution entre deux états d'équilibre, l'entropie du système ne fait que croître :

$$\Delta S \geq 0$$

Ainsi l'entropie d'un système isolé ne se conserve pas à la différence de son énergie totale qui elle se conserve pour un système isolé. Le second principe est donc un **principe d'évolution** tandis que le premier principe est un **principe de conservation**. Le second principe de la thermodynamique pour un système isolé peut aussi s'écrire sous la forme :

$$\Delta S = S_c \text{ avec } S_c \geq 0$$

où S_c représente l'entropie créée à l'intérieur du système durant sa transformation¹. L'entropie finale du système est donc égale à l'entropie initiale à laquelle est ajoutée l'entropie créée lors de la transformation.

A.1.2. Second principe de la thermodynamique pour un système fermé

Énoncé 2

À tout système thermodynamique **fermé** (Σ), il existe une fonction d'état notée S appelée **entropie**. Entre deux états d'équilibre, la variation d'entropie ΔS du système est égale à l'entropie échangée avec le milieu extérieur et l'entropie créée. Ainsi :

$$\Delta S = S_e + S_c$$

où S_e est l'entropie échangée et S_c l'entropie créée.

L'entropie créée est

- nulle si la transformation entre les deux états est réversible
- strictement positive si la transformation entre les deux états est irréversible

L'entropie échangée vaut, si la température T_{ext} de la frontière du système thermodynamique est constante :

$$S_e = \frac{Q}{T_{\text{ext}}}$$

Dans un système thermodynamique, les causes d'irréversibilité peuvent être nombreuses². On peut citer par exemple les inhomogénéités de température, de concentration, de potentiel électrique, les frottements solides, les frottements fluides, les réactions chimiques ou les réactions nucléaires.

A.2. Entropie

Comme on vient de le voir, l'entropie S d'un système thermodynamique homogène est une variable d'état extensive. Ainsi, si le système est hétérogène, il suffit d'additionner les entropies des différentes phases pour obtenir l'entropie

1. Si la transformation est réversible on a $S_c = 0$ et par conséquent l'entropie du système est conservée ($\Delta S = 0$). La transformation est alors dite **isentropique**. La réciproque est vraie : si la transformation est isentropique pour un système isolé alors elle est réversible.

2. Si la transformation est adiabatique et réversible on a alors $S_e = S_c = 0$ et par conséquent l'entropie du système est conservée ($\Delta S = 0$). La transformation est **isentropique**. En revanche, la réciproque est fautive : si la transformation est isentropique elle n'est pas forcément adiabatique et réversible.

totale. Par ailleurs, comme pour l'énergie totale ou l'énergie interne, l'entropie est une fonction d'état : sa variation dépend seulement de l'état final et de l'état initial mais pas de la transformation. Enfin, dans le système international, l'entropie a pour unités ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$).

A.2.1. Entropie molaire S_m

L'entropie molaire S_m d'un système thermodynamique homogène à l'équilibre contenant n moles est reliée à l'entropie S par la relation :

$$S_m = \frac{S}{n}.$$

L'entropie molaire est une variable d'état intensive et a pour unités dans le système international $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

A.2.2. Entropie massique s

L'entropie massique s d'un système thermodynamique homogène à l'équilibre de masse m est reliée à l'entropie S par la relation :

$$s = \frac{S}{m}.$$

L'entropie massique est une variable d'état intensive et elle a pour unités dans le système international : $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$.

A.3. Entropie échangée

On a vu que par définition l'entropie échangée entre le système thermodynamique et le milieu extérieur est si la température de la frontière du système est constante :

$$S_e = \frac{Q}{T_{\text{ext}}}.$$

3. Comme on l'a vu dans le chapitre précédent, Q se calcule à partir du premier principe en général.

où Q représente le transfert thermique algébriquement reçu par le système³. L'entropie échangée peut donc être positive ou négative et elle dépend de la transformation. Son unité dans le système international est $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$. Enfin si le système thermodynamique est en contact avec m thermostats dont les températures sont supposées constantes et notées $T_{\text{ext}, 1}$, $T_{\text{ext}, 2}$, ..., $T_{\text{ext}, M}$ l'entropie échangée s'écrit alors :

$$S_e = \frac{Q_1}{T_{\text{ext}, 1}} + \frac{Q_2}{T_{\text{ext}, 2}} + \dots + \frac{Q_M}{T_{\text{ext}, M}} = \sum_{i=1}^M \frac{Q_i}{T_{\text{ext}, i}}$$

où Q_1 , Q_2 , ..., Q_M sont les transferts thermiques algébriquement reçus par le système de la part des thermostats.

A.4. Entropie créée

A priori, il n'y a pas de moyen de calculer directement l'entropie créée. Son expression se déduit du second principe de la thermodynamique et son unité dans le système international est $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$. L'entropie créée constitue un critère pour savoir si la transformation est réversible ou non. Après calculs, si elle est égale à zéro, la transformation est réversible et si elle est strictement supérieure à zéro, elle est irréversible⁴. Si la transformation est irréversible, il faut alors identifier la source d'irréversibilité.

4. Si elle est strictement négative, vous vous êtes trompés.

A.5. Représentation

Outre le diagramme de Watt, il est possible de représenter les différentes transformations d'un système thermodynamique dans un **diagramme entropique** où la température du système T est tracée en fonction de son entropie S . Par exemple, dans les diagrammes ci-dessous sont représentées les transformations

isochore, isotherme et isentropique d'un gaz parfait en évolution réversible entre deux états A et B.

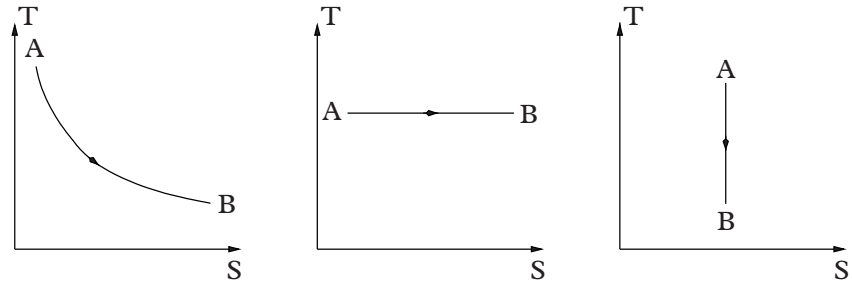


Fig. 1. Transformations isochore, isotherme et isentropique.

Enfin, on admet que l'aire sous la courbe dans un diagramme entropique représente le transfert thermique algébriquement reçu par le système thermodynamique lorsque la transformation est réversible.

B. Entropie des gaz, liquides et solides

Lorsque l'on applique le second principe de la thermodynamique, il faut calculer la variation d'entropie du système. Nous donnons ici les entropies des principaux systèmes rencontrés : gaz, liquide ou solide. Les expressions sont admises ; aucune démonstration n'est exigible dans le cadre du programme de première année sur la manière déterminée l'entropie S ou la variation d'entropie entre deux états d'équilibre ΔS .

B.1. Gaz

B.1.1. Gaz parfait monoatomique

Pour n moles d'un gaz parfait monoatomique, on admet que son entropie est fonction uniquement des variables T et V . Son expression est

$$S(T, V) = S(T_0, V_0) + \frac{3}{2} nR \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + nR \ln\left(\frac{V}{V_0}\right)$$

où $S(T_0, V_0)$ est une constante. De façon équivalente en utilisant l'équation des gaz parfaits, on peut exprimer l'entropie d'un gaz parfait monoatomique en fonction des variables (P, T) ou (P, V) . Ainsi :

$$S(T, P) = S(T_0, P_0) + \frac{5}{2} nR \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + nR \ln\left(\frac{P}{P_0}\right).$$

Application 1

Donner l'expression de l'entropie d'un gaz parfait monoatomique en variables P et V . En déduire la variation d'entropie entre un état d'équilibre initial (P_i, V_i) et un état d'équilibre final (P_f, V_f) .

Solution

En utilisant l'équation d'état des gaz parfaits, on a $\frac{T}{T_0} = \frac{PV}{P_0V_0}$. En remplaçant $\frac{T}{T_0}$ dans l'expression précédente et en utilisant la propriété du logarithme népérien, il vient

$$S(V, P) = S(V_0, P_0) + \frac{3}{2} nR \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) + \frac{5}{2} nR \ln\left(\frac{V}{V_0}\right).$$

Ainsi entre les deux états d'équilibre, la variation d'entropie ΔS est :

$$\Delta S = S(V_f, P_f) - S(V_i, P_i) = \frac{3}{2} nR \ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right) + \frac{5}{2} nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right).$$

B.1.2. Gaz parfait diatomique

Pour n moles d'un gaz parfait diatomique, on admet que son entropie est une fonction uniquement des variables T et V . De plus, son expression est :

$$S(T, V) = S(T_0, V_0) + \frac{5}{2}nR \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + nR \ln\left(\frac{V}{V_0}\right)$$

où $S(T_0, V_0)$ est une entropie de référence du gaz à la température T_0 et au volume V_0 .

Application 2

Donner l'expression de l'entropie d'un gaz parfait diatomique en variables P et T .

Solution

En utilisant l'équation d'état des gaz parfaits et en remplaçant dans l'expression précédente on obtient :

$$S(T, P) = S(T_0, P_0) + \frac{7}{2}nR \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - nR \ln\left(\frac{P}{P_0}\right).$$

B.1.3. Gaz parfait quelconque

En généralisant les formules obtenues dans les parties précédentes, on obtient l'entropie de n moles d'un gaz parfait quelconque caractérisé par son coefficient γ . Son entropie dépendant de deux variables, on a par exemple en variables T, V .

$$S(T, V) = S(T_0, V_0) + C_V \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + nR \ln\left(\frac{V}{V_0}\right)$$

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

où $S(T_0, V_0)$ est une entropie de référence. À partir de cette expression et en utilisant l'équation des gaz parfaits et la relation de Mayer, il est possible d'exprimer l'entropie d'un gaz parfait quelconque en fonction d'autres variables. Par exemple en variables (T, P) on obtient :

$$S(T, P) = S(T_0, P_0) + C_p \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - nR \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)$$

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

Par propriété de croissance de la fonction logarithme népérien, on remarque des expressions précédentes que plus la température augmente et plus l'entropie du gaz est importante. En effet, une température plus importante engendre un degré d'agitation des molécules plus important. Par conséquent le désordre est plus grand. En revanche plus la pression est importante, moins le désordre est important. Par conséquent l'entropie diminue.

B.2. Liquide

Pour un liquide supposé incompressible, on admet que son entropie ne dépend que de sa température T . Si on suppose que sa capacité thermique C est constante, elle vaut :

$$S(T) = S(T_0) + C \ln\left(\frac{T}{T_0}\right)$$

où $S(T_0)$ est une entropie de référence à la température T_0 . D'après l'expression précédente, plus la température du liquide est importante, plus l'agitation des molécules est importante. Par conséquent l'entropie ou le désordre augmente.

B.3. Solide

Pour n moles de solide supposé incompressible, on admet que son entropie, comme pour un liquide, ne dépend que de sa température T . Si on suppose que sa capacité thermique C' est constante, on obtient :

$$S(T) = S(T_0) + C' \ln\left(\frac{T}{T_0}\right)$$

où $S(T_0)$ est une entropie de référence à la température T_0 ⁵.

5. En utilisant la loi de Dulong et Petit vue dans le chapitre « Applications aux gaz, liquides et solides », on obtient l'entropie suivante pour un solide à température ambiante :

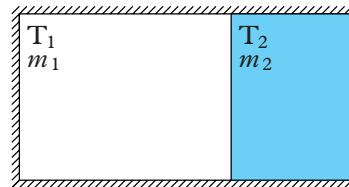
$$S(T) = S(T_0) + 3nR \ln\left(\frac{T}{T_0}\right).$$

C. Application : calcul de l'entropie créée

C.1. Contact de deux solides à des températures différentes

C.1.1. Description

Deux solides 1 et 2 de masse m_1 et m_2 et de capacité thermique massique c_1 et c_2 sont mis en contact dans une enceinte indéformable et parfaitement calorifugée. Les températures initiales des solides sont notées T_1 et T_2 . Une fois l'équilibre atteint, la température finale est notée T_f . Enfin, on assimilera les solides à des phases condensées.



C.1.2. Principes de la thermodynamique

- **Système :** {Solide 1 + Solide 2}
- **Type :** Isolé et macroscopiquement au repos

État initial	État final
(m_1, m_2)	(m_1, m_2)
(T_1, T_2)	(T_f, T_f)

Adiabatique, isochore →

- **Premier principe de la thermodynamique**

$$\Delta U = 0.$$

Sachant que l'énergie interne est une fonction d'état extensive, on en déduit que la variation d'énergie interne totale du système est égale aux variations d'énergies internes des solides ΔU_1 et ΔU_2 . Enfin puisque les solides sont incompressibles on a :

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = m_1 c_1 (T_f - T_1) + m_2 c_2 (T_f - T_2).$$

Ainsi

$$m_1 c_1 (T_f - T_1) + m_2 c_2 (T_f - T_2) = 0.$$

La température finale T_f à l'équilibre vaut

$$T_f = \frac{m_1 c_1 T_1 + m_2 c_2 T_2}{m_1 c_1 + m_2 c_2}$$

- **Second principe de la thermodynamique**

$$\Delta S = S_c$$

Sachant que l'entropie est une fonction d'état extensive, on en déduit que la variation d'entropie totale du système est égale aux variations d'entropie des solides ΔS_1 et ΔS_2 . Enfin puisque les solides sont incompressibles on a :

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = m_1 c_1 \ln\left(\frac{T_f}{T_1}\right) + m_2 c_2 \ln\left(\frac{T_f}{T_2}\right)$$

Ainsi l'entropie créée S_c lors de la transformation vaut :

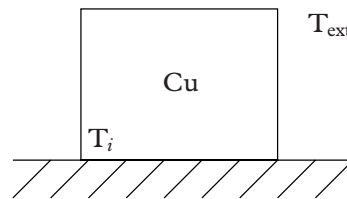
$$S_c = m_1 c_1 \ln\left(\frac{T_f}{T_1}\right) + m_2 c_2 \ln\left(\frac{T_f}{T_2}\right)$$

L'entropie créée est strictement positive : la transformation est par conséquent irréversible. L'origine de cette irréversibilité est l'inhomogénéité initiale de température entre les deux solides.

C.2. Solide en contact avec un thermostat

C.2.1. Description

Un bloc de cuivre de masse m , de capacité thermique massique c et de température initiale T_i est placé en contact avec un thermostat de température constante T_{ext} . À l'équilibre, la température finale du solide vaut T_{ext} . Enfin, on assimilera le solide à une phase condensée.



C2.2. Principes de la thermodynamique

- **Système :** {Solide}
- **Type :** Fermé et macroscopiquement au repos

État initial	État final
m	m
T_i	T_{ext}

Isochore →

- **Premier principe de la thermodynamique**

$$\Delta U = W + Q$$

Sachant que le solide est assimilé à une phase condensée, sa variation d'énergie interne ΔU entre les deux états d'équilibre vaut $\Delta U = mc(T_{\text{ext}} - T_i)$. Par ailleurs, puisque la transformation est isochore, $W = 0$. Ainsi :

$$Q = mc(T_{\text{ext}} - T_i)$$

- **Second principe de la thermodynamique**

$$\Delta S = S_e + S_c$$

Sachant que le bloc de cuivre est assimilé à une phase condensée, sa variation d'entropie ΔS entre les deux états d'équilibre est $\Delta S = mc \ln(T_{\text{ext}}/T_i)$. Par ailleurs l'entropie échangée S_e entre le système et le thermostat de température vaut $S_e = Q/T_{\text{ext}}$. En utilisant l'expression du transfert thermique obtenue grâce au premier principe, il vient :

$$S_c = mc \left[\ln\left(\frac{T_{\text{ext}}}{T_i}\right) - \left(1 - \frac{T_i}{T_{\text{ext}}}\right) \right]$$

Si on pose $x = T_i/T_{\text{ext}}$, l'entropie créée se réécrit simplement sous la forme

$$S_c = mc[(x - 1) - \ln(x)]$$

Par propriété de convexité de la fonction logarithme népérien, on en déduit que l'entropie créée est strictement positive si x est différent de 1. La transformation est par conséquent irréversible. L'origine de cette irréversibilité est l'inhomogénéité initiale de température entre le bloc de cuivre et le thermostat.

L'essentiel

✓ Second principe de la thermodynamique pour un système isolé

À tout système thermodynamique **isolé** (Σ), il existe une fonction d'état notée S appelée **entropie**. Au cours de son évolution entre deux états d'équilibre, l'entropie du système ne fait que croître :

$$\Delta S \geq 0$$

✓ Second principe de la thermodynamique pour un système fermé

À tout système thermodynamique **fermé** (Σ), il existe une fonction d'état notée S appelée **entropie**. Entre deux états d'équilibre, la variation d'entropie ΔS du système est égale à l'entropie échangée avec le milieu extérieur et l'entropie créée. Ainsi :

$$\Delta S = S_e + S_c$$

où S_e est l'entropie échangée et S_c l'entropie créée.

L'entropie créée est

- nulle si la transformation entre les deux états est réversible
- strictement positive si la transformation entre les deux états est irréversible

L'entropie échangée vaut, si la température T_{ext} de la frontière du système thermodynamique est constante :

$$S_e = \frac{Q}{T_{\text{ext}}}$$

✓ Entropie d'un gaz parfait quelconque

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

✓ Entropie d'un liquide

$$S(T) = S(T_0) + C \ln\left(\frac{T}{T_0}\right)$$

✓ Entropie d'un solide

$$S(T) = S(T_0) + C' \ln\left(\frac{T}{T_0}\right)$$

Exercices

Vrai ou faux

Ex. 1 Système isolé / Système fermé

- Pour un système isolé, l'entropie échangée est toujours nulle.
- Pour un système isolé, la variation d'entropie du système peut être négative.
- Pour un système fermé, la variation d'entropie du système peut être inférieure à l'entropie créée.
- Pour un système fermé, la variation d'entropie du système peut être négative.

Ex. 2 Transformations

- Pour un système fermé, une transformation adiabatique est réversible.
- Pour un système fermé, une transformation isentropique est adiabatique.
- Pour un système fermé, une transformation adiabatique réversible est quasi statique.
- Pour un système fermé, une transformation quasi statique est réversible et réciproquement.

Niveau 1

Ex. 3 Application des deux premiers principes

Une masse $m = 100$ g d'eau est initialement à la température $T = 293$ K. Elle est en contact avec $T = 293$ K. Pendant la transformation, on suppose que la masse d'eau reçoit un transfert thermique $Q = 8,37$ kJ de la part de l'atmosphère et que sa variation d'énergie interne est $\Delta U = 8,37$ kJ.

- Calculer la température finale T' .
- Calculer l'entropie créée lors de la transformation. Commentez.

Ex. 4 Variation d'entropie

Calculer numériquement la variation d'entropie de 400 g d'eau lorsque l'eau passe de 20°C à 60°C .

Données : $c_{\text{eau}} = 4185 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$

Ex. 5 Verre d'eau

Un verre d'eau de 20 ml est initialement à la température $T_i = 7^\circ\text{C}$ dans un réfrigérateur. Il est placé ensuite dans une pièce dans laquelle la température est $T_{\text{ext}} = 18^\circ\text{C}$.

- Quelle est la température finale T_f à l'équilibre thermique ?
- Calculer la variation d'entropie de l'eau.
- Calculer l'entropie échangée lors de la transformation.
- En déduire l'entropie créée.

Données : $c_{\text{eau}} = 4185 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$

$\rho_{\text{eau}} = 1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

Ex. 6 Mélange de liquides

On place dans un calorimètre parfaitement calorifugé et de capacité thermique négligeable un litre d'eau à la température $\theta_1 = 10^\circ\text{C}$. Dans un second temps, on ajoute un litre d'eau à la température $\theta_2 = 30^\circ\text{C}$.

- Calculer la température finale θ_f du système ?
- Calculer la variation d'entropie du système.
- Calculer l'entropie échangée lors de la transformation.
- En déduire l'entropie créée.

Données : $c_{\text{eau}} = 4185 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$

$\rho_{\text{eau}} = 1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

Ex. 7 Méthode des mélanges

On place dans un calorimètre de capacité thermique $C = 150 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ une masse m_1 de 200 g d'eau à la température $\theta_1 = 20,0^\circ\text{C}$. L'ensemble est initialement à l'équilibre thermodynamique. On plonge dans l'eau un bloc de fer de masse $m_2 = 100$ g initialement à la température $\theta_2 = 80,0^\circ\text{C}$.

- Calculer la température finale θ_f du fer ?
- Calculer la variation d'entropie de l'ensemble du système.
- Calculer l'entropie échangée lors de la transformation pour l'ensemble du système.
- En déduire l'entropie créée.

Données : $c_{\text{eau}} = 4185 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$

$C_{\text{Fe}} = 452 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$

Niveau 2

Ex. 8 Lac

Un litre d'eau de température initiale $T_i = 60^\circ\text{C}$ est versé dans un lac de température $T_e = 5^\circ\text{C}$. On supposera que la température du lac reste constante lors de l'ajout.

- 1) Calculer la variation d'entropie de l'eau ajoutée.
- 2) Calculer l'entropie échangée entre l'eau ajoutée et le lac.
- 3) En déduire l'entropie créée.

Données : $c_{\text{eau}} = 4185 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$

Ex. 9 Échauffement d'un gaz

Une enceinte indéformable et fermée contient une mole de gaz parfait diatomique. Le gaz initialement à l'équilibre est dans l'état A caractérisé par un volume $V_A = 1 \text{ L}$, une température $T_A = 293 \text{ K}$ et une pression $P_A = 1 \text{ bar}$. Le gaz est chauffé jusqu'à la température $T_B = 333 \text{ K}$ par l'intermédiaire d'une étuve isolée du milieu extérieur.

- 1) Calculer la variation d'entropie du gaz.
- 2) Calculer la variation d'entropie de l'étude.
- 3) En déduire l'entropie créée lors de la transformation.

Ex. 10 Variation d'entropie d'un gaz parfait pour une évolution isochore

Deux moles de gaz parfait monoatomique subissent un échauffement isochore passant de la température $\theta_i = 150^\circ \text{C}$ à la température $\theta_f = 300^\circ \text{C}$.

Calculer numériquement la variation d'entropie du gaz.

Ex. 11 Évolutions d'un gaz parfait

Une mole de gaz parfait de dioxyde de carbone (CO_2) subit les deux transformations suivantes :

- une transformation isotherme à la température $T = 293 \text{ K}$ allant de l'état initial de pression $P_i = 1 \text{ bar}$ à l'état final de pression $P_f = 2 \text{ bar}$;
- une transformation isochore de volume $V = 1 \text{ L}$ allant de l'état initial de pression $P_i = 1 \text{ bar}$ à l'état final de pression $P_f = 2 \text{ bar}$.

- 1) Calculer la variation d'entropie du gaz parfait lors de la première transformation.
- 2) Calculer la variation d'entropie du gaz parfait lors de la seconde transformation.

Données : $\gamma = 1,29$

Solutions des exercices

Vrai ou faux

Exercice 1

- a)** Pour un système isolé, il n'échange pas d'énergie avec le milieu extérieur, son entropie échangée est donc nulle tout le temps.
- b)** Pour un système isolé, la variation d'entropie du système est égale à l'entropie créée. Elle est donc positive ou nulle.
- c)** Pour un système fermé, la variation d'entropie peut être inférieure à l'entropie créée. En effet si l'entropie échangée est inférieure à zéro, on a :

$$\begin{aligned}S_e &< 0. \\ \Rightarrow \Delta S - S_c &< 0 \\ \Rightarrow \Delta S &< S_c\end{aligned}$$

- d)** Pour un système fermé, la variation d'entropie peut être négative. Par exemple, pour une phase condensée dont la température diminue, on a :

$$\Delta S = C \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) < 0 \text{ (car } T_f < T_i\text{)}.$$

Exercice 2

- a)** Pour un système fermé, il n'y a aucune corrélation entre le caractère adiabatique et le caractère réversible de la transformation. Une transformation adiabatique n'est donc pas forcément réversible.
- b)** Pour un système fermé, une transformation isentropique n'est pas forcément adiabatique. En effet, on peut trouver des transformations pour lesquelles $S_e = -S_c$. Si la transformation est irréversible, on a $S_c > 0$, d'où $S_e < 0$. Or si le système est en contact avec une seule source de chaleur, on a :

$$S_e = \frac{Q}{T} < 0 \Rightarrow Q < 0.$$

La transformation n'est donc pas adiabatique alors que :

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

- c)** Si la transformation est réversible, elle est en particulier quasi statique. L'hypothèse d'adiabaticité n'intervient pas ici.
- d)** La réciproque est fausse : une transformation quasi statique n'est pas réversible.

Exercices niveau 1

Exercice 3

1) • **Système** : {Masse d'eau}.

• **Type** : fermé et macroscopiquement au repos.

• **État initial** **État final**
 T T'
 $\xrightarrow{\text{Isochore}}$

• **Premier principe de la thermodynamique**

$$\Delta U = W + Q.$$

Sachant que la transformation est isochore car l'eau est assimilée à une phase condensée, on a $W = 0$.

De plus, pour une phase condensée, on a :

$$\Delta U = c_{\text{eau}}(T' - T) = mc_{\text{eau}}(T' - T).$$

Ainsi : $mc_{\text{eau}}(T' - T) = Q$

$$\Rightarrow T' = T + \frac{Q}{mc_{\text{eau}}}$$

A.N. : $T' = 313 \text{ K}$

2) • **Second principe de la thermodynamique**

$$\Delta S = S_e + S_c$$

Or pour une phase condensée on a :

$$\Delta S = mc_{\text{eau}} \ln\left(\frac{T'}{T}\right)$$

Et l'entropie échangée est par définition :

$$S_e = \frac{Q}{T}$$

$$\Rightarrow S_c = \Delta S - S_e = mc_{\text{eau}} \ln\left(\frac{T'}{T}\right) - \frac{Q}{T}$$

A.N. : $S_c = -0,93 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

L'entropie créée ne peut pas être négative. Le second principe interdit cette transformation et le problème n'a donc pas de réalité physique.



L'entropie créée doit toujours être positive ou nulle.

Exercice 4

La variation d'entropie de l'eau assimilée à une phase condensée est :

$$\Delta S = mc_{\text{eau}} \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right)$$

A.N. : $\Delta S = 214 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$



Ne pas oublier de convertir les températures en kelvin.

Exercice 5

1) À l'équilibre thermique final, on a :

$$T_f = T_{\text{ext}}$$

2) 3) 4) • **Système** : {Eau dans le verre}.

• **Type** : fermé et macroscopiquement au repos.

• **État initial** **État final**

$$T_i \xrightarrow{\text{Isochore}} T_f = T_{\text{ext}}$$

• **Premier principe de la thermodynamique**

$$\Delta U = W + Q.$$

L'eau est assimilée à une phase condensée, sa variation d'énergie interne est :

$$\Delta U = mc_{\text{eau}} (T_{\text{ext}} - T_i)$$

$$\Delta U = \rho_{\text{eau}} V_{\text{eau}} c_{\text{eau}} (T_{\text{ext}} - T_i)$$

Par ailleurs, la transformation est isochore car le volume d'eau ne change pas pendant la transformation, on a alors $W = 0$.

$$\Rightarrow Q = \rho_{\text{eau}} V_{\text{eau}} c_{\text{eau}} (T_{\text{ext}} - T_i)$$

• **Second principe de la thermodynamique**

$$\Delta S = S_e + S_c$$

L'eau étant assimilée à une phase condensée, sa variation d'entropie est :

$$\Delta S = mc_{\text{eau}} \ln \left(\frac{T_{\text{ext}}}{T_i} \right)$$

$$\Delta S = \rho_{\text{eau}} V_{\text{eau}} c_{\text{eau}} \ln \left(\frac{T_{\text{ext}}}{T_i} \right)$$

$$\text{A.N. : } \Delta S = 3,23 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

L'entropie échangée avec le milieu extérieur est par définition :

$$S_e = \frac{Q}{T_{\text{ext}}}$$

$$\Rightarrow S_e = \rho_{\text{eau}} V_{\text{eau}} c_{\text{eau}} \left(1 - \frac{T_i}{T_{\text{ext}}} \right)$$

$$\text{A.N. : } S_e = 3,16 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\text{Ainsi : } S_c = \Delta S - S_e$$

$$\text{A.N. : } S_c = 0,07 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

La transformation est irréversible car l'entropie créée est positive.

Exercice 6

1) • **Système** : {Eau (1) + Eau (2)}.

• **Type** : isolé et macroscopiquement au repos.

• **État initial** **État final**

$$\begin{array}{ccc} m_1 & m_2 & \longrightarrow & m_1 & m_2 \\ \Theta_1 & \Theta_2 & & \Theta_f & \Theta_f \end{array}$$

• **Premier principe de la thermodynamique**

$$\Delta U = 0.$$

Sachant que l'énergie interne est extensive et puisque l'eau est assimilée à une phase condensée, on a :

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2$$

$$\begin{aligned} \text{avec } \Delta U_1 &= m_1 c_{\text{eau}} (\Theta_f - \Theta_1) \\ &= \rho_{\text{eau}} U_1 c_{\text{eau}} (\Theta_f - \Theta_1) \end{aligned}$$

$$\Delta U_2 = \rho_{\text{eau}} U_2 c_{\text{eau}} (\Theta_f - \Theta_1)$$

$$\Rightarrow \rho_{\text{eau}} U_1 c_{\text{eau}} (\Theta_f - \Theta_1) + \rho_{\text{eau}} U_2 c_{\text{eau}} (\Theta_f - \Theta_1) = 0$$

Enfin puisque $U_1 = U_2 = U = 1 \text{ L}$, on en déduit que :

$$\Theta_f = \frac{\Theta_1 + \Theta_2}{2}$$

$$\text{A.N. : } \Theta_f = 20^\circ \text{C.}$$

2) • Second principe de la thermodynamique

$$\Delta S = S_c.$$

Sachant que l'entropie est extensive et puisque l'eau est assimilée à une phase condensée, on a :

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

$$\text{avec } \Delta S_1 = m_1 c_{\text{eau}} \ln \left(\frac{\Theta_f}{\Theta_1} \right) = \rho_{\text{eau}} U c_{\text{eau}} \ln \left(\frac{\Theta_f}{\Theta_1} \right)$$

$$\Delta S_2 = m_2 c_{\text{eau}} \ln \left(\frac{\Theta_f}{\Theta_2} \right) = \rho_{\text{eau}} U c_{\text{eau}} \ln \left(\frac{\Theta_f}{\Theta_2} \right)$$

$$\Rightarrow \Delta S = \rho_{\text{eau}} U c_{\text{eau}} \ln \left(\frac{\Theta_f^2}{\Theta_1 \Theta_2} \right)$$

$$\text{A.N. : } \Delta S = 4,9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$



Ne pas oublier de convertir toutes les températures en kelvin et les volumes en m³.

3) On en déduit alors $S_c = 4,9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$. La transformation est donc irréversible par inhomogénéité thermique.

Exercice 7

1) • **Système** : {Calorimètre + Eau + Bloc de cuisine}.

• **Type** : isolé et macroscopiquement au repos.

• **État initial**

Calorimètre Eau Cuisine

Θ_1 Θ_1 Θ_2

• **État final**

Calorimètre Eau Cuisine

Θ_f Θ_f Θ_f

• **Premier principe de la thermodynamique**

$$\Delta U = 0.$$

Sachant que l'énergie interne est une fonction d'état extensive et puisque toutes les phases sont assimilées à des phases condensées, on a :

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 + \Delta U_{\text{cal}}$$

$$\text{avec } \Delta U_{\text{cal}} = C(\Theta_f - \Theta_1)$$

$$\Delta U_1 + m_1 c_{\text{eau}} (\Theta_f - \Theta_1)$$

$$\Delta U_2 + m_2 c_{\text{cu}} (\Theta_f - \Theta_2)$$

$$\Rightarrow C(\Theta_f - \Theta_1) + m_1 c_{\text{eau}} (\Theta_f - \Theta_1) + m_2 c_{\text{cu}} (\Theta_f - \Theta_2) = 0$$

$$\Rightarrow \Theta_f = \frac{(C + m_1 c_{\text{eau}}) \Theta_1 + m_2 c_{\text{cu}} \Theta_2}{C + m_1 c_{\text{eau}} + m_2 c_{\text{cu}}}$$

2) • Second principe de la thermodynamique

$$\Delta S = S_c.$$

Sachant que l'entropie est extensive et puisque toutes les phases sont assimilées à des phases condensées, on a :

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_{\text{cal}}$$

$$\text{avec } \Delta S_{\text{cal}} = C \ln \left(\frac{\Theta_f}{\Theta_1} \right)$$

$$\Delta S_1 = m_1 c_{\text{eau}} \ln \left(\frac{\Theta_f}{\Theta_1} \right)$$

$$\Delta S_2 = m_2 c_{\text{cu}} \ln \left(\frac{\Theta_f}{\Theta_2} \right)$$

$$\Rightarrow \Delta S = (C + m_1 c_{\text{eau}}) \ln \left(\frac{\Theta_f}{\Theta_1} \right) + m_2 c_{\text{cu}} \ln \left(\frac{\Theta_f}{\Theta_2} \right)$$

$$\text{A.N. : } \Delta S = 0,79 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

3) On en déduit alors :

$$S_c = 0,79 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

La transformation est irréversible par diffusion thermique.

Exercices niveau 2

Exercice 8

1) • **Système** : {Eau ajoutée}.

• **Type** : fermé et macroscopiquement au repos.

• **État initial** **État final**

$$T_i \xrightarrow{\text{Isochore}} T_e$$

• **Premier principe de la thermodynamique**

$$\Delta U = W + Q.$$

L'eau étant assimilée à une phase condensée, la transformation est isochore et on a :

$$\Delta U = m c_{\text{eau}} (T_e - T_i)$$

$$\Rightarrow Q = m c_{\text{eau}} (T_e - T_i)$$

• **Second principe de la thermodynamique**

$$\Delta S = S_e + S_c.$$

Puisque l'eau est assimilée à une phase condensée, on a :

$$\Delta U = m c_{\text{eau}} \ln \left(\frac{T_e}{T_i} \right)$$

$$\text{A.N. : } \Delta S = -755 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

2) De plus, l'entropie échangée est par définition :

$$S_e = \frac{Q}{T_e} = mc_{\text{eau}} \left(1 - \frac{T_i}{T_{\text{ext}}} \right)$$

A.N. : $S_e = -828 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

3) Enfin on a :

$$S_c = mc_{\text{eau}} \left[\ln \left(\frac{T_e}{T_i} \right) - \left(1 - \frac{T_i}{T_e} \right) \right]$$

A.N. : $S_c = 72,5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

La transformation est donc irréversible puisque $S_c > 0$.

Exercice 9

1) • **Système :** {Gaz + Étude}.

• **Type :** isolé et macroscopiquement au repos.

État initial			État final	
Gaz	Étude	$\xrightarrow{\text{Isochore}}$	Gaz	Étude
V_A			$V_f = V_A$	
T_A	T_B		$T_f = T_B$	T_B
P_A			P_f	



La transformation est isochore car le récipient qui contient le gaz dans l'étude est rigide.

• **Second principe de la thermodynamique**

$$\Delta S = S_c.$$

Sachant que l'entropie est extensive, on a :

$$\Delta S = \Delta S_{\text{gaz}} + \Delta S_{\text{étude}}$$

Or le gaz est assimilé à un gaz parfait diatomique, il vient alors :

$$\Delta S_{\text{gaz}} = \frac{5}{2} nR \ln \left(\frac{T_B}{T_A} \right) + nR \ln \left(\frac{V_A}{V_A} \right)$$

D'où $\Delta S_{\text{gaz}} = \frac{5}{2} nR \ln \left(\frac{T_B}{T_A} \right)$ avec $P_A V_A = nRT_A$

$$\Rightarrow \Delta S_{\text{gaz}} = \frac{5}{2} \frac{P_A V_A}{T_A} \ln \left(\frac{T_B}{T_A} \right)$$

A.N. : $\Delta S_{\text{gaz}} = 109 \text{ mJ} \cdot \text{K}^{-1}$

2) De plus la variation d'entropie de l'étude s'écrit :

$$\Delta S_{\text{étude}} = -\frac{5}{2} nR \left(1 - \frac{T_A}{T_B} \right)$$

Puisque $n = \frac{P_A V_A}{RT_A}$, on obtient :

$$\Delta S_{\text{étude}} = -\frac{5}{2} \frac{P_A V_A}{T_A} \left(1 - \frac{T_A}{T_B} \right)$$

A.N. : $\Delta S_{\text{étude}} = -102 \text{ mJ} \cdot \text{K}^{-1}$

3) Au final :

$$S_c = \Delta S_{\text{gaz}} + \Delta S_{\text{étude}}$$

A.N. : $S_c = 7 \text{ mJ} \cdot \text{K}^{-1}$

La transformation est irréversible par transfert thermique car l'entropie créée est strictement positive.

Exercice 10

En variables (T, V) , la variation d'entropie entre deux états (T_i, V_i) et (T_f, V_f) est pour un gaz parfait monoatomique.

$$\Delta S = \frac{3}{2} nR \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) + nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$$

Si la transformation est isochore, on a $V_f = V_i$. Ainsi :

$$\Delta S = \frac{3}{2} nR \ln \left(\frac{\Theta_f}{\Theta_i} \right) = \frac{3}{2} \times 2 \times R \ln \left(\frac{\Theta_f}{\Theta_i} \right)$$

$$\Rightarrow \Delta S = 3R \ln \left(\frac{\Theta_f}{\Theta_i} \right)$$

$$\text{A.N. : } \Delta S = 7,58 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

Exercice 11

1) La variation d'entropie d'un gaz parfait quelconque s'écrit entre deux états (T_i, P_i) et (T_f, P_f) .

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

Ainsi, si la transformation est isotherme, on a $T_f = T_i = T$.

$$\text{D'où } \Delta S = -nR \ln \left(\frac{P_f}{P_i} \right)$$

$$\text{A.N. : } \Delta S = -5,75 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

2) De la même façon, en variables (P, V) , la variation d'entropie entre les états (P_i, V_i) et (P_f, V_f) s'écrit :

$$\Delta S = \frac{nR\gamma}{\gamma-1} \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) - \frac{nR}{\gamma-1} \ln \left(\frac{P_f}{P_i} \right)$$

Ainsi si la transformation est isochore, on a $V_f = V_i = V$.

$$\text{D'où } \Delta S = \frac{nR}{\gamma-1} \ln \left(\frac{P_f}{P_i} \right)$$

$$\text{A.N. : } \Delta S = 19,8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

Approche documentaire

À propos de l'entropie

Thermodynamique (Cinquième édition) – G. Bruhat

Selon Boltzmann, un ensemble de molécules d'un gaz qui, à un instant donné, se trouve dans un état macroscopique de faible probabilité, a tendance à évoluer, à la suite de chocs incessants, vers un état macroscopique de plus grande probabilité. En effet, toutes les complexions étant supposées a priori également probables et se trouvant réalisées successivement au cours du temps, l'état macroscopique qui est le plus souvent réalisé est celui qui correspond au plus grand nombre de complexions. Ceci nous conduit à admettre d'une part que l'état d'équilibre statistique correspond à l'état macroscopique de plus grande probabilité et à entrevoir d'autre part que le système, en continuant à évoluer sans cesse, doit présenter d'autres états macroscopiques qui s'écartent plus ou moins de cet état le plus probable. (...)

Nous savons d'autre part qu'en thermodynamique l'état d'équilibre thermodynamique d'un système isolé et de volume déterminé et constant, est caractérisé par le maximum de la fonction entropie S . Un système qui n'est pas en équilibre thermodynamique évolue irréversiblement vers cet état d'entropie maximum.

Constatant ce parallélisme, Boltzmann a été amené à deviner une relation entre la notion thermodynamique d'entropie S et la notion statistique de probabilité W . Pour préciser cette relation, on doit remarquer que l'entropie est une grandeur extensive possédant la propriété d'additivité : l'entropie d'un système composé de plusieurs parties distinctes et indépendantes est égale à la somme des entropies des parties. La probabilité au contraire est une grandeur multiplicative : si W_1 est la probabilité pour qu'un système A soit dans un état 1, si W_2 est la probabilité pour qu'un système B soit dans un état 2, et si A et B sont des systèmes indépendants, la probabilité pour que A se trouve dans l'état 1 et B simultanément dans l'état 2 est donné par :

$$W = W_1 W_2.$$

Pour qu'il soit possible de satisfaire, pour un système composé, aux relations $S = S_1 + S_2$ et $W = W_1 W_2$, il faut que la relation qui lie S et W soit de la forme :

$$S = k \ln W$$

où k représente un facteur de proportionnalité. Boltzmann postule l'existence d'une telle relation entre entropie et probabilité.

Analyse du document

- 1) Donner la définition d'une complexion.
- 2) Retrouver dans ce texte l'énoncé du second principe.
- 3) L'entropie est une grandeur physique extensive ou intensive ?
- 4) Quelle est la dimension de la constante k ? Donner une constante qui a la même dimension.
- 5) Proposer une interprétation de l'entropie¹.

1. L'entropie est également une grandeur physique qui mesure le désordre du système.