

## Correction CTE – TD 3

## Second principe – Bilans d'entropie

## I - Bilan d'entropie

La variation d'entropie pour le solide de masse  $m$ , considéré comme une *pcii*, est  $\Delta S = C \ln \frac{T_0}{T_I}$ . Par ailleurs, l'application du second principe donne  $\Delta S = S^{ech} + S^{cr}$  et, comme le solide est au contact de l'air à la température constante  $T_0$  (qui constitue donc un thermostat),  $S^{ech} = \frac{Q}{T_0}$ .

Nous pouvons également appliquer le premier principe pour exprimer  $Q$  :  $\Delta U = W + Q$ . La transformation se faisant à volume constant  $W = 0$  et pour une phase condensée idéale  $\Delta U = C\Delta T = C(T_0 - T_I)$  soit  $Q = C(T_0 - T_I)$

On a donc

$$\Delta S = C \ln \frac{T_0}{T_I} \quad ; \quad S^{ech} = C \frac{T_0 - T_I}{T_0} \quad ; \quad S^{cr} = \Delta S - S^{ech} = C \left( \ln \frac{T_0}{T_I} - \frac{T_0 - T_I}{T_0} \right)$$

Pour discuter du signe de  $S^{cr}$ , posons  $x = \frac{T_I}{T_0}$ .

On a évidemment  $x > 1$  et  $S^{cr} = C (\ln \frac{1}{x} - (1 - x)) = -C(\ln x + 1 - x)$ .

On cherche donc le signe de la fonction  $f(x) = 1 - x + \ln x$  pour  $x > 1$ . On calcule  $f'(x) = -1 + \frac{1}{x} = \frac{1-x}{x}$  qui est strictement négative pour  $x > 1$ . Comme  $f(1) = 0$ , on en déduit que  $f(x) < 0 \forall x > 1$ .

On en conclut que  $S^{cr} > 0$  pour  $T_I > T_0$ .

## II - Entropie créée lors de la méthode des mélanges

- On indice « 1 » les grandeurs relatives à l'eau et « 2 » celles relatives au thermostat. L'évolution est monobare à la pression atmosphérique. Et l'équilibre final est défini par  $T_{1f} = T_2 = T_C$ .

En adoptant le modèle de la phase condensée incompressible et indilatable, on a, pour l'eau :

$$S_1(n, T) = S_1(n, T_0) + m_{eau} c_{eau} \ln \left( \frac{T}{T_0} \right)$$

Finalement :

$$\Delta S_1 = m_{eau} c_{eau} \ln \left( \frac{T_C}{T_A} \right)$$

En ce qui concerne, l'entropie échangée, on a :  $\frac{Q_1}{T_{ext}}$  où  $T_{ext}$  est la température de la source avec laquelle l'échange est effectué. D'autre part, l'évolution étant monobare,  $Q_1 = \Delta H_1$ . Or, pour une phase condensée incompressible et indilatable, on a, puisque  $c_{eau}$  est indépendante de la température :  $\Delta H_1 = m_{eau} c_{eau} (T_C - T_A)$ .

Finalement :

$$S_1^{ech} = \frac{Q_1}{T_{ext}} = m_{eau} c_{eau} \frac{(T_C - T_A)}{T_C}$$

et

$$S_1^{cr} = \Delta S_1 - S_1^{ech} = m_{eau} c_{eau} \left[ \ln \left( \frac{T_C}{T_A} \right) - \frac{(T_C - T_A)}{T_C} \right]$$

On remarque que, quelles que soient les valeurs de  $T_C$  et  $T_A$ ,  $S_1^{cr}$  est positive. Cela traduit le caractère irréversible de l'évolution en raison de sa brutalité et de l'inhomogénéité à la frontière du système ( $T_1 \neq T_{ext}$ ).

A.N. :  $S_1^{cr} = 121 \text{ J K}^{-1}$ .

2. Si le thermostat est monophasé, la définition de ce qu'est un thermostat (température constante quel que soit le transfert thermique échangé) implique d'une part une capacité calorifique tendant vers l'infini ( $C_2 \rightarrow \infty$ ) et d'autre part, une variation de température nulle ( $\Delta T_2 = 0$ ) :  $Q_2 = \Delta H_2 = C_2 \Delta T_2$  est donc indéterminée. Si le thermostat est diphasé, alors il nous faudrait en connaître la composition (par exemple les proportions de liquide et de vapeur). Dans les deux, il n'y a aucune indication dans l'énoncé : il faut donc trouver une méthode pour déterminer l'entropie échangée par le thermostat.

Méthode 1 : le système complet {eau + thermostat} est isolé thermiquement donc  $Q = 0$  et  $S^{ech} = \frac{Q}{T_{ext}} =$

$$0. \text{ Or } S^{ech} = S_1^{ech} + S_2^{ech}, \text{ donc } S_2^{ech} = -S_1^{ech} \text{ et } \boxed{S_2^{ech} = -m_{eau}c_{eau} \frac{(T_C - T_A)}{T_C}}.$$

Méthode 2 : le système complet {eau + thermostat} est isolé thermiquement donc pour ce système complet  $Q = 0$ . Or  $Q = Q_1 + Q_2$ , donc  $Q_2 = -Q_1$  (L'énergie thermique reçue par l'eau est l'opposée de celle cédée par le thermostat.) Le thermostat est une source thermique parfaite qui impose sa température à la frontière entre les systèmes : du point de vue du thermostat, le transfert thermique se réalise sous la

condition  $T_2 = T_C = T_{ext}$ . On a donc :  $\boxed{S_2^{ech} = \frac{Q_2}{T_{ext}} = \frac{Q_2}{T_C} = -\frac{Q_1}{T_C} = -m_{eau}c_{eau} \frac{(T_C - T_A)}{T_C}}$ .

Toujours du point de vue du thermostat, l'évolution est quasi-nulle et non brutale (le transfert thermique n'est pas capable de modifier son énergie interne et sa température). Pour le thermostat, l'évolution est réversible :  $\boxed{S_2^{cr} = 0}$ .

Et d'une manière générale, d'après le second principe, on a :

$$\boxed{\Delta S_2 = S_2^{ech} + S_2^{cr} = -m_{eau}c_{eau} \frac{(T_C - T_A)}{T_C}}$$

3. Pour le système complet {eau + thermostat} compte tenu des résultats déjà obtenus pour l'eau et l'entropie étant extensive :

$$S^{ech} = S_1^{ech} + S_2^{ech} = \frac{Q_{eau}}{T_C} + \frac{Q_{thermostat}}{T_C} = \frac{Q}{T_C} = 0 \text{ (système isolé)}$$

d'où :

$$\Delta S = S^{ech} + S^{cr} = S^{cr}$$

ce qui était évident puisque le système {eau + thermostat} est isolé.

D'autre part, quelles que soient les valeurs de  $T_C$  et  $T_A$  :

$$\boxed{\Delta S = S^{cr} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \left[ m_{eau}c_{eau} \ln \left( \frac{T_C}{T_A} \right) - m_{eau}c_{eau} \frac{(T_C - T_A)}{T_C} \right] > 0}$$

la variation totale d'entropie pour un système isolé est donc toujours positive.

4. Si on procède en deux étapes  $T_A \rightarrow T_B \rightarrow T_C$ , on a deux possibilités de raisonnement :

— court et efficace : l'entropie est une fonction d'état, donc sa variation en dépend pas du chemin suivi (peu importe le nombre d'étapes, les états initial et final sont les mêmes donc la variation d'entropie

est la même) :  $\boxed{\Delta S'_1 = \Delta S_1 = m_{eau}c_{eau} \ln \left( \frac{T_C}{T_A} \right)}$  ;

— pas très long mais inutile :  $\Delta S'_1 = \Delta S_{1,AB} + \Delta S_{1,BC} = (S_1(n, T_B) - S_1(n, T_A)) + (S_1(n, T_C) - S_1(n, T_B)) = m_{eau}c_{eau} \ln \left( \frac{T_B}{T_A} \right) + m_{eau}c_{eau} \ln \left( \frac{T_C}{T_B} \right) = m_{eau}c_{eau} \left[ \ln \left( \frac{T_B}{T_A} \right) + \ln \left( \frac{T_C}{T_B} \right) \right]$  et donc :

$$\boxed{\Delta S'_1 = m_{eau}c_{eau} \ln \left( \frac{T_C}{T_A} \right) = \Delta S_1}$$

En ce qui concerne l'entropie échangée, il y a maintenant deux sources aux températures  $T_B$  et  $T_C$ . On a :  $S_1^{ech} = S_{1,AB}^{ech} + S_{1,BC}^{ech}$ . Pour les mêmes raisons qu'à la question 1, on en déduit :

$$S_1^{ech} = \frac{Q_{1,AB}}{T_B} + \frac{Q_{1,BC}}{T_C} = m_{eau}c_{eau} \frac{(T_B - T_A)}{T_B} + m_{eau}c_{eau} \frac{(T_C - T_B)}{T_C}$$

On remarque que  $S_1^{ech} \neq S_1^{ech}$  ce qui était attendu puisque l'entropie échangée n'est pas la variation d'une fonction d'état, mais un transfert d'entropie.

Finalement :

$$S_1^{cr} = \Delta S_1 - S_1^{ech} = m_{eau} c_{eau} \left[ \ln \left( \frac{T_C}{T_A} \right) - \left( \frac{T_B - T_A}{T_B} + \frac{T_C - T_B}{T_C} \right) \right]$$

A.N. :  $S_1^{cr} = 63,5 \text{ J K}^{-1}$ .

On remarque que  $S_1^{cr} < S_1^{cr}$ . L'entropie créée lors d'une évolution en deux étapes est (presque deux fois) plus petite qu'en une seule étape : l'évolution est moins brutale, moins inhomogène à la frontière du système, donc moins irréversible.

Pour aller plus loin :

Si on procédait en  $N$  étapes successives, avec des évolutions en contact avec un ensemble  $\{T_j\}$  de  $N$  thermostats, on obtiendrait :

$$S_{1,N}^{cr} = \Delta S_1 - S_{1,N}^{ech} = m_{eau} c_{eau} \left[ \ln \left( \frac{T_C}{T_A} \right) - \sum_{j=1}^N \frac{(T_j - T_{j-1})}{T_j} \right]$$

avec  $T_0 = T_A$  et  $T_N = T_C$ . À la  $j^e$  étape, la variation de température est  $\Delta T_j = T_j - T_{j-1} = \frac{T_C - T_A}{N}$ . En passant à la limite d'une infinitésimale d'étapes, on a à chaque étape une variation infinitésimale de température  $dT$  et une température  $T$  qui évolue de façon continue. On peut alors écrire que :  $\lim_{N \rightarrow \infty} \left( \frac{\Delta T_j}{T_j} \right) = \frac{dT}{T}$  et

$\lim_{N \rightarrow \infty} \left( \sum_{j=1}^N \frac{(T_j - T_{j-1})}{T_j} \right) = \int_{T_A}^{T_C} \frac{dT}{T}$ . Finalement, on a :

$$S_{1,\infty}^{cr} = \Delta S_1 - S_{1,\infty}^{ech} = m_{eau} c_{eau} \left[ \ln \left( \frac{T_C}{T_A} \right) - \int_{T_A}^{T_C} \frac{dT}{T} \right] = 0$$

Si la même transformation est réalisée en une infinité d'étapes, avec à chaque étape équilibre avec un thermostat infiniment proche, le processus est alors quasi-statique, non brutal, et donc réversible.

### III - Compression d'un gaz parfait

Système : {gaz}.

1. À l'équilibre mécanique final avec l'extérieur,  $P_2 = P_{ext} = P_1 + \frac{mg}{S}$ . D'où :  $x = \frac{P_2}{P_1} = 1 + \frac{mg}{SP_1} = 3$ .

2. Les parois sont thermiquement conductrices, donc il s'établit aussi un équilibre thermique avec l'extérieur. On a donc  $T_1 = T_{ext,i}$  et  $T_2 = T_{ext,f}$ . L'évolution étant monotherme, la température extérieure est constante et on a donc  $T_2 = T_1$ . On en déduit que  $\Delta U = U(n, T_2) - U(n, T_1) = 0$  et donc  $W = -Q$ .

Il suffit donc de calculer le travail :  $W = - \int_{V_1}^{V_2} P_{ext} dV = -P_2 \int_{V_1}^{V_2} dV = -P_2(V_2 - V_1) = -P_2 V_2 + P_2 V_1$ . D'autre part,  $P_2 V_2 = nRT_2 = nRT_1$  et  $P_2 V_1 = \frac{P_2}{P_1} P_1 V_1 = x nRT_1$ . Finalement :

$$W = -Q = nRT_1(x - 1) = 4,99 \cdot 10^3 \text{ J}$$

3. Le gaz est parfait, on a donc

$$\Delta S = S(n, T_2 = T_1, V_2) - S(n, T_1, V_1) = nR \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) = nR \ln \left( \frac{P_1}{P_2} \right) = -nR \ln x < 0$$

Lors d'une compression monotherme, le désordre thermique reste constant, mais le désordre spatial diminue car le volume diminue. D'autre part,

$$S^{ech} = \frac{Q}{T_{ext}} = \frac{nRT_1(1-x)}{T_1} = nR(1-x)$$

Finalement :

$$S^{cr} = \Delta S - S^{ech} = -nR [\ln x + (1-x)] = 7,5 \text{ J K}^{-1} > 0$$

Bien que *peut-être* réversible thermiquement (on peut envisager qu'il n'y ait aucune brutalité thermique si l'équilibre entre la température intérieur et extérieur est permanent), l'évolution est quoi qu'il arrive irréversible mécaniquement car, durant toute l'évolution sauf à sa toute fin, on a  $P \neq P_{ext}$ .

## IV - Bilan d'entropie de la détente de Joule-Gay-Lussac

- On a vu au TD2 « Échange d'énergie », que la détente de JGL d'un GP est caractérisée par  $T_f = T_i$ .
- Description d'un hypothétique processus réversible menant du même état initial  $(P_i, V_i, T_i)$  au même état final  $(P_f, V_f, T_f)$  :

- Pour permettre la réversibilité, il faut que toute l'évolution soit quasi-statique, c'est-à-dire infiniment lente, par étapes successives infiniment proches, avec retour à l'équilibre entre chaque étape. Pour éviter toute irréversibilité mécanique, on supprime tous les frottements paroi/enceinte. La quasi-staticité est atteinte en déplaçant la paroi très lentement de gauche à droite et en attendant le retour à l'équilibre entre chaque micro-déplacement. Remarque : cela impose d'imaginer un opérateur mécanique avec lequel le gaz échange de l'énergie mécanique (travail nécessaire pour assurer le déplacement contrôlé de la paroi).
- Pour obtenir une évolution isotherme, on met le gaz en contact permanent avec un thermostat à la température  $T_i$  : l'évolution étant quasi-statique, il y aura équilibre permanent et la température sera bien constante. De cette façon, on s'assure aussi qu'il n'y a aucune brutalité thermique ni aucune inhomogénéité de température à la frontière du système. Remarque : cela impose d'imaginer une enceinte non calorifugée, permettant un transfert thermique avec le thermostat.

L'évolution étant réversible, on a :  $S^{cr} = 0$  et  $\Delta S = S^{ech} = -nR \ln \left( \frac{P_f}{P_i} \right) = nR \ln(2)$ .

On réalise maintenant la même transformation en deux étapes : une adiabatique réversible (1) suivie d'une isobare réversible (2). L'entropie étant une *fonction d'état*, on a :  $\Delta S = S_f - S_i = \Delta S_1 + \Delta S_2$  (on peut décomposer le chemin de transformation en autant d'étapes que l'on veut, la variation totale est toujours la somme des variations de chacune des étapes). L'étape (1) étant adiabatique,  $Q_1 = 0$  donc  $S_1^e = 0$ , et réversible,  $S_1^c = 0$ . D'où  $\Delta S_1 = 0$  et  $\Delta S = \Delta S_2$ .

L'étape (2) est isobare donc on a, puisque le gaz est un gaz parfait  $\Delta S_2 = C_p \ln \left( \frac{T_f}{T'} \right)$ . La difficulté consiste à déterminer  $T'$ . On remarque que l'étape (1) est isentropique et que le gaz est parfait donc on peut appliquer les relations de Laplace à l'étape (1) :  $P_i^{(1-\gamma)} T_i^\gamma = P_f^{(1-\gamma)} T'^\gamma$ . On en déduit :

$$T' = \left( \frac{P_i}{P_f} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} T_i \text{ et, puisque } T_f = T_i, T' = \left( \frac{P_i}{P_f} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} T_f$$

donc

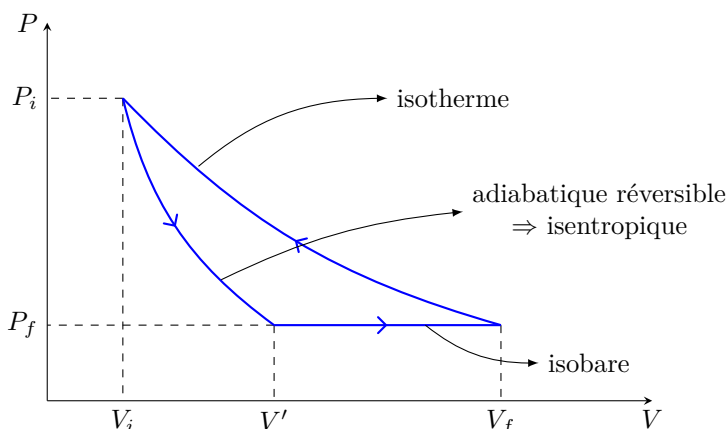
$$\Delta S = C_p \ln \left[ \left( \frac{P_f}{P_i} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} \right] = \frac{\gamma-1}{\gamma} C_p \ln \left( \frac{P_i}{P_f} \right)$$

Compte tenu des relations de Mayer du gaz parfait, on a  $\frac{\gamma-1}{\gamma} C_p = nR$  et finalement :

$$\Delta S = nR \ln \left( \frac{P_i}{P_f} \right) = nR \ln(2)$$

Évidemment,  $\Delta S$  est le même que pour le processus isotherme réversible, puisque  $S$  étant une fonction d'état, sa variation ne dépend pas du chemin suivi.

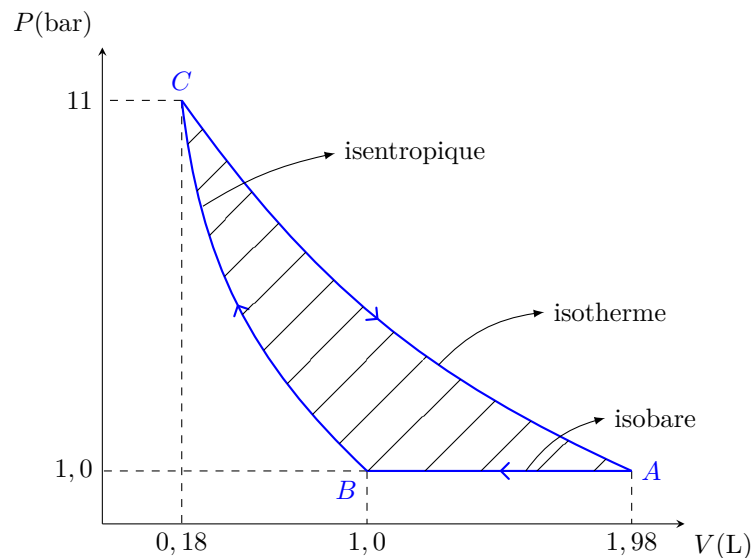
- Dans le diagramme de Watt, on a :



L'isentropique d'un gaz parfait est toujours plus inclinée que l'isotherme (cf TD2). Les chemins sont fondamentalement différents et les travaux et les transferts thermiques le long des deux chemins sont différents mais les variations d'énergie interne et d'entropie sont les mêmes.



- A.N. :  $W_{BC} = 245,6 \text{ J}$ .
- Évolution CA :
  - il y a deux façons de trouver  $\Delta U_{CA}$  :
    - (court et efficace) le système est fermé, l'évolution est isotherme et le gaz est parfait donc  $\Delta U_{CA} = 0$ ;
    - (efficace) l'énergie interne est une fonction d'état donc  $\Delta U_{cycle} = 0$  d'où  $\Delta U_{CA} = -(\Delta U_{AB} + \Delta U_{BC}) = -[C_V(T_B - T_A) + C_V(T_C - T_B)] = -C_V(T_C - T_A)$ , or  $T_C = T_A$  donc  $\Delta U_{CA} = 0$ ;
  - l'évolution est isotherme et réversible et le gaz est parfait donc :  $W_{CA} = -nRT_A \ln\left(\frac{V_A}{V_C}\right) = -475,5 \text{ J}$ ;
  - $Q_{CA} = -W_{CA}$  car  $\Delta U_{CA} = 0$ , donc  $Q_{CA} = +nRT_A \ln\left(\frac{V_A}{V_C}\right) = +475,5 \text{ J}$
- 3. Pour un gaz parfait, dans le plan  $(P, V)$ , l'isentrope est toujours plus inclinée que l'isotherme. En effet, sur l'isentrope  $P = \frac{C_{ste}}{V^\gamma}$  alors que sur l'isotherme  $P = \frac{nRT}{V} = \frac{C_{ste}}{V}$ . On peut montrer que l'isentrope est  $\gamma$  fois plus inclinée que l'isotherme. On obtient :



- 4. L'aire du cycle est l'opposé du travail du cycle. On a donc  $\mathcal{A}_{cycle} = -(W_{AB} + W_{BC} + W_{CA}) = 131,7 \text{ J}$ . Ici le cycle est décrit dans le sens horaire, l'aire est donc positive. On a aussi :  $W_{cycle} = -\mathcal{A}_{cycle} = (W_{AB} + W_{BC} + W_{CA}) = -131,7 \text{ J} < 0$ . On vérifie bien qu'un cycle décrit en sens horaire est moteur. Pour finir,  $Q_{cycle} = +131,7 \text{ J}$ .

## VI - Démonstration de la variation d'entropie d'un gaz parfait

1. De façon générale, pour une évolution infinitésimale d'un système soumis aux seules de forces de pression :  $dU = \delta W + \delta Q = -p_{ext}dV + \delta Q$ . Pour une évolution infinitésimale et réversible  $dU = -pdV + \delta Q_{rev}$ . Pour un GP :  $dU = C_V dT$ .
2. De façon générale, pour une évolution infinitésimale :  $dS = \delta S^{ech} + \delta S^{cr}$ , avec  $\delta S^{ech} = \frac{\delta Q}{T_{ext}}$  et  $\delta S^{cr} \geq 0$ . Pour une évolution réversible :  $dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$  d'où  $TdS = \delta Q_{rev}$ . On a donc, pour un GP soumis aux seules forces de pression et en évolution réversible :  $C_V dT = -pdV + TdS$  d'où  $dS = C_V \frac{dT}{T} + \frac{pdV}{T} = C_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$ . On somme cette dernière expression entre deux états  $I(S_I, V_I, T_I)$  et  $F(S_F, V_F, T_F)$  :

$$\Delta S_{I \rightarrow F} = \int_{S_I}^{S_F} dS = \int_{T_I}^{T_F} C_V \frac{dT}{T} + \int_{V_I}^{V_F} nR \frac{dV}{V} = C_V \ln\left(\frac{T_F}{T_I}\right) + nR \ln\left(\frac{V_F}{V_I}\right)$$

Ce résultat est démontré dans l'hypothèse d'une évolution réversible mais, l'entropie étant une fonction d'état, sa variation ne dépend pas du chemin suivi. Le résultat est donc tout à fait général, que l'évolution soit réversible ou non.