–T3–

Deuxième principe de la thermodynamique

Sommaire

3.1 Prévoir le sens d'évolution d'une transformation : pourquoi le premier principe n'est pas suffisant . . . 2
3.1.1 Exemples de transformations . . . 2
3.1.2 Transformation réversible / irréversible . . . 3
3.1.3 Insuffisance du premier principe . . . 4
3.2 L'entropie . . . 4
3.2.1 Introduction à la fonction entropie . . . 4
3.2.2 Énoncé . . . 5
3.3 Expression de la variation d'entropie . . . 6
3.3.1 Quelques exemples simples . . . 6
3.3.2 Expression de l'entropie d'un gaz parfait . . . 6
3.3.3 Entropie d'une phase condensée . . . 7
3.3.4 Cas des changements d'états . . . 7

Questions de cours :

- Énoncer le second principe en expliquant la signification de chaque terme.
- Définir une transformation réversible et énoncer les différentes causes d'irréversibilité. Donner un exemple en l'expliquant succinctement.
- Allure d'un diagramme T, s lors du changement d'état liquide-vapeur (et explications rapides) ; donner la relation reliant l'enthalpie de changement d'état et la variation d'entropie.

Capacités exigibles du BO :

- Définir un système fermé et établir pour ce système un bilan entropique. Relier l'existence d'une entropie créée à une ou plusieurs causes physiques de l'irréversibilité.
- Utiliser l'expression fournie de la fonction d'état entropie.
- Exploiter l'extensivité de l'entropie.
- Énoncer les conditions d'application de la loi de Laplace et l'utiliser.
- Connaître et utiliser la relation entre les variations d'entropie et d'enthalpie associées à une transition de phase : $\Delta h_{12} = T\Delta s_{12}$

Expériences :

- Vidéo de surfusion (`https://www.youtube.com/watch?v=_9N-Y2CyYhM`)

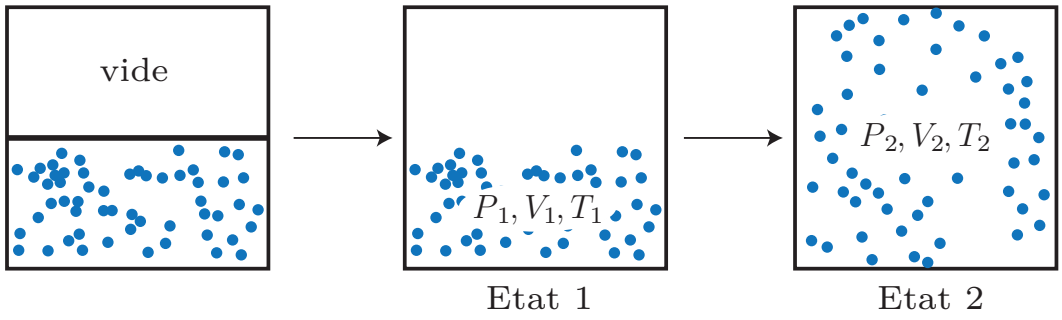
L'application du premier principe de la thermodynamique a permis de caractériser n'importe quelle transformation. Durant cette approche, aucune distinction n'a été faite entre **travail** et **chaleur**, les deux jouant tous deux un rôle identique, tandis que l'on déployait des arguments qualitatifs pour prévoir comment le système se comportait à l'issue du changement de conditions extérieures (déplacement d'un piston, évolution de température vers une même valeur,...). On va introduire par la suite une nouvelle fonction d'état appelée **entropie** caractérisant le désordre interne d'un système, et permettant alors de caractériser plus profondément une transformation thermodynamique.

I. Prévoir le sens d'évolution d'une transformation : pourquoi le premier principe n'est pas suffisant

I.1 Exemples de transformations

a) Détente de Joule-Gay-Lussac

Considérons un récipient calorifugé et indéformable, constitué de deux compartiments de même volume séparés par une cloison : l'un contient un gaz parfait, et l'autre est vide. On ôte la cloison séparant les deux compartiments.



L'expérience montre que le gaz évolue spontanément jusqu'à occuper le volume total à l'équilibre $V_2 = 2V_1$.

Exercice

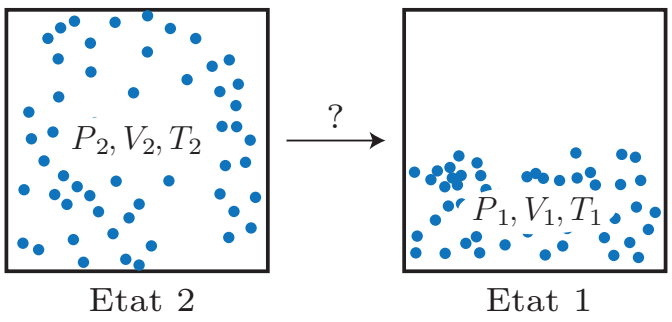
Appliquer le premier principe pour déterminer les variables d'état (P_2, V_2, T_2) du gaz dans l'état 2 en fonction de l'état initial.

La transformation est adiabatique donc $Q = 0$. Il vient donc $U_2 - U_1 = W_{\text{nc}}$. Or, on considère un gaz parfait, donc $U_2 - U_1 = C_{\text{V}}(T_2 - T_1)$. D'autre part le travail des forces de pression est nulle, car l'autre compartiment est vide. D'où $T_2 = T_1$. Par suite, $P_2 = P_1/2$ par application de la loi des gaz parfaits.

Pour un gaz réel, on note une diminution de la température du fait de la détente, car un gaz réel ne vérifie pas la première loi de Joule $(U(T, V))$.

On a ici admis que le volume final était $2V_1$, tout simplement d'après l'observation de l'expérience : ce n'est pas le premier principe qui nous l'a dit !

Que penser de la transformation inverse ? Peut-elle être observée ? Respecte-t-elle le premier principe de la thermodynamique ?



b) Mélange de corps de températures différentes

Si on plonge un morceau de fer de masse $m = 500\,\text{g}$ et température $T_{\text{fer}} = 100\,°\text{C}$ dans 1 L d'eau froide à $T_{\text{eau}} = 10\,°\text{C}$, l'expérience montre que le métal et l'eau évoluent spontanément jusqu'à un état d'équilibre où les deux systèmes sont à la même température T_{eq}. *Via* le premier principe, son expression se détermine facilement :

$$T_{\text{eq}} = \frac{m_{\text{eau}} c_{\text{eau}} T_{\text{eau}} + m_{\text{fer}} c_{\text{fer}} T_{\text{fer}}}{m_{\text{eau}} c_{\text{eau}} + m_{\text{fer}} c_{\text{fer}}} \tag{3.1}$$

Comme dans l'exemple précédent, on a admis qu'à l'équilibre, les températures du métal et de l'eau étaient identiques, tout simplement d'après l'observation de l'expérience, et non grâce au premier principe. Que penser de la transformation inverse ?

I.2 Transformation réversible / irréversible

a) Définitions

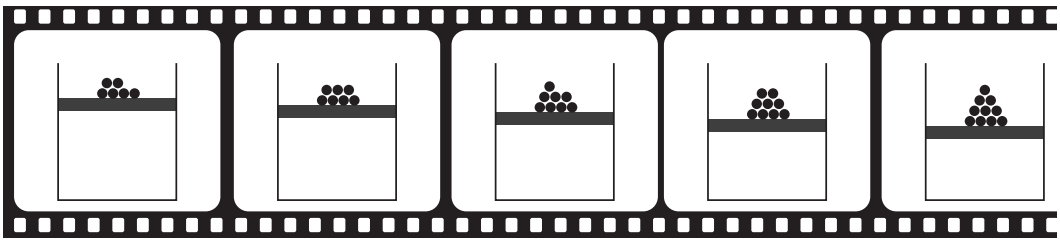
Les deux exemples précédents sont considérés irréversibles, de par notre sens physique. On peut essayer de donner une définition de la réversibilité :

Réversibilité d'une transformation

* Une transformation réversible est une transformation susceptible d'être inversée à la suite de modification progressive des contraintes du milieu extérieur (= quasi-statique), en permettant au système de retrouver son état initial en repassant par **tous les états intermédiaires antérieurs**. C'est-à-dire que l'on passe par une succession d'états d'équilibre thermodynamiques infiniment proches.

À l'inverse, une transformation est irréversible s'il n'est pas possible de passer par tous les états intermédiaires antérieurs. Par nature, une transformation brutale, qui ne possède pas d'états d'équilibre intermédiaires, est irréversible.

On peut se poser la question simple : peut-on déterminer le sens de la transformation lorsqu'on passe le film de celle-ci dans le sens normal puis à l'envers. Une transformation réversible est **invariante par renversement du temps**.



Deux exemples concrets mettent en évidence l'aspect quasi-statique mais également l'inversion du sens de la transformation par un changement infinitésimal des contraintes :

- le contact d'un système chaud T_c avec un thermostat froid T_f conduit à une transformation irréversible. Néanmoins, on pourrait s'approcher d'une transformation réversible si on mettait en contact un grand nombre de thermostats à des températures se rapprochant doucement de T_f : plus le nombre de thermostats est important, moins la transformation sera irréversible (mais au prix d'un temps d'attente plus long pour arriver à l'état final).
- la compression d'un gaz dans une enceinte par un piston : soit on place une masse sur le piston (monobare), soit au contraire on ajoute progressivement du sable tel qu'au final on ait la même masse (et donc le même état final). Néanmoins dans le second cas on pourra rendre la transformation quasiment réversible.

b) Causes d'irréversibilités

On en trouve de plusieurs types :

* **un déséquilibre mécanique** par exemple une inhomogénéité de pression entre l'intérieur d'un ballon de baudruche que l'on dégonfle et l'air ambiant ;
* **des phénomènes dissipatifs** tels que des frottements mécaniques (solides ou fluides), l'effet Joule, des mouvements de fluides atténués par leur viscosité ;
* **des phénomènes diffusifs** lors des transferts thermiques entre systèmes à différentes températures, lors de la diffusion de particules dans un autre fluide, etc.
* **des réactions chimiques** qui par nature sont spontanées dans un sens donné.

On pourrait se demander pourquoi est-ce que l'on accorde autant d'intérêt à cette notion de réversibilité/irréversibilité, d'autant plus si une transformation réversible n'existe pas en réalité ! De plus, quel serait est l'intérêt pratique de faire des transformations réversibles, qui sont nécessairement lentes ?... En fait, nous verrons au chapitre suivant sur les machines thermiques (moteurs thermiques de voiture, réfrigérateurs, climatiseurs, pompes à chaleur...) que lorsque la transformation est réversible, on obtient un rendement maximal (on l'appellera « rendement de Carnot »). On voit bien alors quel est l'intérêt pour les ingénieurs de s'approcher au maximum de l'idéal de réversibilité.

I.3 Insuffisance du premier principe

Le premier principe est un principe de conservation de l'énergie.

En ce sens, il permet par exemple de prévoir par calcul un transfert thermique, une température finale. Il se base généralement sur la connaissance des états d'équilibre initiaux et finaux. Néanmoins il est incomplet.

Quelques points sont à souligner pour justifier l'intérêt d'introduire un principe thermodynamique supplémentaire :

* le premier principe met sur le même plan le travail W_{nc} et le transfert thermique Q : des exemples simples montrent que la conversion de travail en énergie thermique est totale (Joule, frottements, etc.) mais le contraire n'est pas possible (avec une seule source d'énergie thermique).
* que ce soit le contact entre deux corps à des températures différentes, l'égalité des pressions entre deux enceintes séparées par un piston mobile ou l'uniformisation de la concentration dans un mélange, l'ensemble des résultats sont prédits par notre "sens commun", mais certaines situations n'ont jamais été rencontrées, particulièrement sur des systèmes complexes ;
* pour passer d'un état d'équilibre à un autre, une multitude de transformations sont accessibles, se pose la question de laquelle est la moins « coûteuse » : pour ramener un système à son état initial, plus la transformation est irréversible, plus il sera nécessaire d'apporter de l'énergie.

Conclusion : il faut donc pouvoir **rendre compte de la différence entre travail et transfert thermique** ; posséder un critère permettant de **connaître le sens d'évolution des transformations** ; et enfin **quantifier leur irréversibilité**.

II. L'entropie

II.1 Introduction à la fonction entropie

On cherche à évaluer quantitativement le **désordre** d'un système à l'aide d'une **fonction d'état** appelée **entropie** S, calculable à partir des paramètres d'état du système.

* si S augmente le système se désorganise davantage ;
* si S diminue le système devient plus ordonné.

Pour imager les choses, prenons le cas d'un gaz parfait :

* si on prend deux systèmes identiques (même quantité de matière et volume) de température différente, celui de température la plus grande sera le plus désordonné ;
* de même, plus le volume sera important (à quantité de matière et température égales) : plus c'est désordonné (imaginez un sac de billes renversé sur le sol) ;

- enfin la quantité de matière va également augmenter le désordre (on ne vivra pas le même désordre pour un départ de feu dans une salle de concert selon qu'elle est à moitié pleine ou complètement pleine !).

L'entropie S est une fonction des paramètres d'état du système à l'équilibre : température, quantité de matière, volume, pression,... **sans qu'il soit nécessaire de connaître l'histoire antérieure du système**.



Exercice

On peut montrer par exemple que la variation d'entropie d'un gaz parfait se met sous la forme

$$\Delta S = nC_{V,m}\ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) + nR\ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

1. En quoi cela est-il cohérent avec les observations précédentes ?

   Une augmentation de température ou du volume augmente bien l'entropie car $\Delta S > 0$.

2. Considérons deux enceintes isolées de l'extérieur contenant 1 mol de gaz parfait monoatomique, l'une de température $T_1 = 400\,\text{K}$, l'autre de $T_2 = 300\,\text{K}$. Calculer la variation d'entropie lors de la mise en contact :

   Du fait de la même contenance pour chaque système, la température finale peut être prévue par le premier principe et vaut $T_f = 350\,\text{K}$. Puis $\Delta S_1 = \frac{3}{2}nR\ln(T_f/T_1) = -1{,}66\,\text{J·K}^{-1}$ et $\Delta S_2 = \frac{3}{2}nR\ln(T_f/T_2) = 1{,}92\,\text{J·K}^{-1}$. On constate d'ailleurs que ces deux enceintes, isolées de l'extérieur, voient leur entropie globale augmenter.

* On voit apparaître deux points importants à cette expérience :

- d'une part le transfert thermique semble être associé à un **échange d'entropie** : le corps qui cède de la chaleur voit son entropie diminuer ; celui qui en reçoit voit son entropie augmenter ;
- d'autre part, ce même transfert thermique entre deux corps de températures différentes s'accompagne d'une **création d'entropie**.

II.2 Énoncé

Deuxième principe

Lorsqu'un système fermé subit une transformation d'un état initial i vers un état final f, on postule qu'il existe une **fonction d'état extensive et additive** appelée entropie S, dont la variation se met sous la forme

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

* Dans cette formule, on distingue deux termes :

- le **terme d'échange** $S_{\text{éch}} = \dfrac{Q}{T_s}$ où T_s est la température de la surface du système traversée par le transfert thermique Q ;
- le **terme de création** tel que $S_{\text{créée}} = 0$ si la transformation est réversible, $S_{\text{créée}} > 0$ sinon.

Si le système a une surface pouvant être découpée en plusieurs subdivisions (Σ_i) associées à une température T_i, on peut mettre le terme d'échange sous la forme

$$S_{\text{éch}} = \sum_i \frac{Q_i}{T_i}$$



Ne pas confondre la signification (ni l'implication) de $S_{\text{créée}} > 0$ avec $\Delta S > 0$ (d'autant que l'on a aussi la possibilité d'avoir $\Delta S < 0$ avec $S_{\text{créée}} > 0$) :

- $S_{\text{créée}} > 0$ traduit l'irréversibilité ;
- $\Delta S > 0$ traduit l'augmentation du désordre du système.

III. Expression de la variation d'entropie

III.1 Quelques exemples simples

Au travers d'exemples en TD, on va constater que le calcul des variations d'entropie peut être plus ou moins complexe selon les conditions imposées. Néanmoins on peut citer deux cas simples :

- Pour le cas d'un système isolé, il n'y a aucun échange d'énergie sous forme de chaleur, par conséquent $S_{\text{éch}} = 0$ et $\Delta S = S_{\text{créée}} \geq 0$: **l'entropie d'un système isolé ne peut que croître** (exemple : l'univers !), ce qui se traduit par le fait que le désordre augmente.
- Pour une transformation adiabatique, le transfert thermique reçu est nul, on obtient le même résultat que le précédent. De plus, **si cette transformation adiabatique est réversible**, il n'y a pas de variation d'entropie : on parle de transformation **isentropique**.

III.2 Expression de l'entropie d'un gaz parfait

Il est possible de démontrer les expressions des variations d'entropie pour un gaz parfait, on va se servir simplement de ces résultats, qui seront fournis en première année. Pour un gaz parfait caractérisé par $\gamma = \dfrac{C_{\text{p,m}}}{C_{\text{v,m}}}$, les variations d'entropie s'expriment

- en fonction de T et P : $\Delta S = \dfrac{nR\gamma}{\gamma - 1} \ln\left(\dfrac{T_f}{T_i}\right) - nR \ln\left(\dfrac{P_f}{P_i}\right)$
- en fonction de T et V : $\Delta S = \dfrac{nR}{\gamma - 1} \ln\left(\dfrac{T_f}{T_i}\right) + nR \ln\left(\dfrac{V_f}{V_i}\right)$
- en fonction de P et V : $\Delta S = \dfrac{nR}{\gamma - 1} \ln\left(\dfrac{P_f}{P_i}\right) + \dfrac{nR\gamma}{\gamma - 1} \ln\left(\dfrac{V_f}{V_i}\right)$

Sur toutes ces formules, on constate que l'entropie augmente avec le volume et la température, mais on ne peut rien dire *a priori* concernant l'évolution de l'entropie avec la pression.

À l'aide des relations précédentes, on peut démontrer la loi de Laplace dans le cas d'une transformation adiabatique réversible, donc isentropique et $\Delta S = 0$. Avec les variables P et V par exemple :

$$\Delta S = 0 = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) + \frac{nR\gamma}{\gamma - 1} \ln\left(\frac{V}{V_0}\right)$$

$$\Leftrightarrow \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) + \gamma \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) = 0 = \ln\left(\frac{P}{P_0}\left(\frac{V}{V_0}\right)^{\gamma}\right)$$

soit

$$PV^{\gamma} = P_0 V_0^{\gamma}$$



Exercice

Retour sur la détente de Joule-Gay-Lussac. On note $n = 1\,\text{mol}$ la quantité de gaz.

1. Exprimer la variation d'entropie du gaz et faire l'application numérique.
2. Exprimer l'entropie que le gaz a échangé avec l'extérieur.
3. En déduire l'entropie créée et conclure.

1. On choisit les variables T, V, comme V change mais T non : $\Delta S = nR \ln \dfrac{V_2}{V_1} = nR \ln 2 = 5{,}8\,\text{J·K}^{-1}$.

2. $S_{\text{ech}} = 0$ car il n'y a pas d'échange thermique.
3. Donc par application du 2e principe au système gaz, $\Delta S = S_{\text{cr}} > 0$, la transformation est irréversible.

III.3 Entropie d'une phase condensée

Si on suppose que la phase condensée est indilatable et incompressible, seules les variations de température et de quantité de matière (ou masse) influent sur la variation d'entropie. On montre alors que :

$$\Delta S = C \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right)$$

où C est la capacité thermique du système.



Exercice

Un morceau de fer de 2 kg chauffé à blanc (à la température de 880 K) est jeté dans un lac à 5 °C. On donne la capacité thermique massique du fer $c_{\text{fer}} = 440\ \text{J·K}^{-1}\text{·kg}^{-1}$.

1. Exprimer puis calculer la variation d'entropie du fer.
2. En déduire l'entropie créée lors de la transformation.
3. Quelle est la cause de cette création d'entropie ?

1. On a simplement, par application de la formule du cours $\Delta S = mc_{\text{fer}} \ln \frac{T_f}{T_i}$ avec $T_f = 5\,°\text{C} = 278\,\text{K}$ et $T_i = 880\,\text{K}$. Soit par application numérique (**attention à bien mettre les températures en kelvin !**), $\Delta S = -1{,}0\,\text{kJ·K}^{-1}$.
2. Pour connaître l'entropie créée, il faut d'abord calculer l'entropie d'échange, $S_{\text{éch}} = \frac{Q}{T_f}$ car T_f représente la température du lac, que l'on peut considérer comme un thermostat (vu sa taille). Or, l'application du premier principe donne pour le solide $\Delta H = Q = mc_{\text{fer}}(T_f - T_i)$. Donc $S_{\text{éch}} = mc_{\text{fer}}\left(1 - \frac{T_i}{T_f}\right) = -1{,}9\,\text{kJ·K}^{-1}$. Donc $S_{\text{créée}} = \Delta S - S_{\text{éch}} = 8{,}9{\cdot}10^{2}\ \text{J·K}^{-1} > 0$. Ainsi la transformation est bien irréversible.
3. Cela est dû au fait qu'on a un déséquilibre thermique important, source d'irréversibilité. Il semble inenvisageable que le film puisse repasser à l'envers...

III.4 Cas des changements d'états

Variation d'entropie lors d'un changement d'état

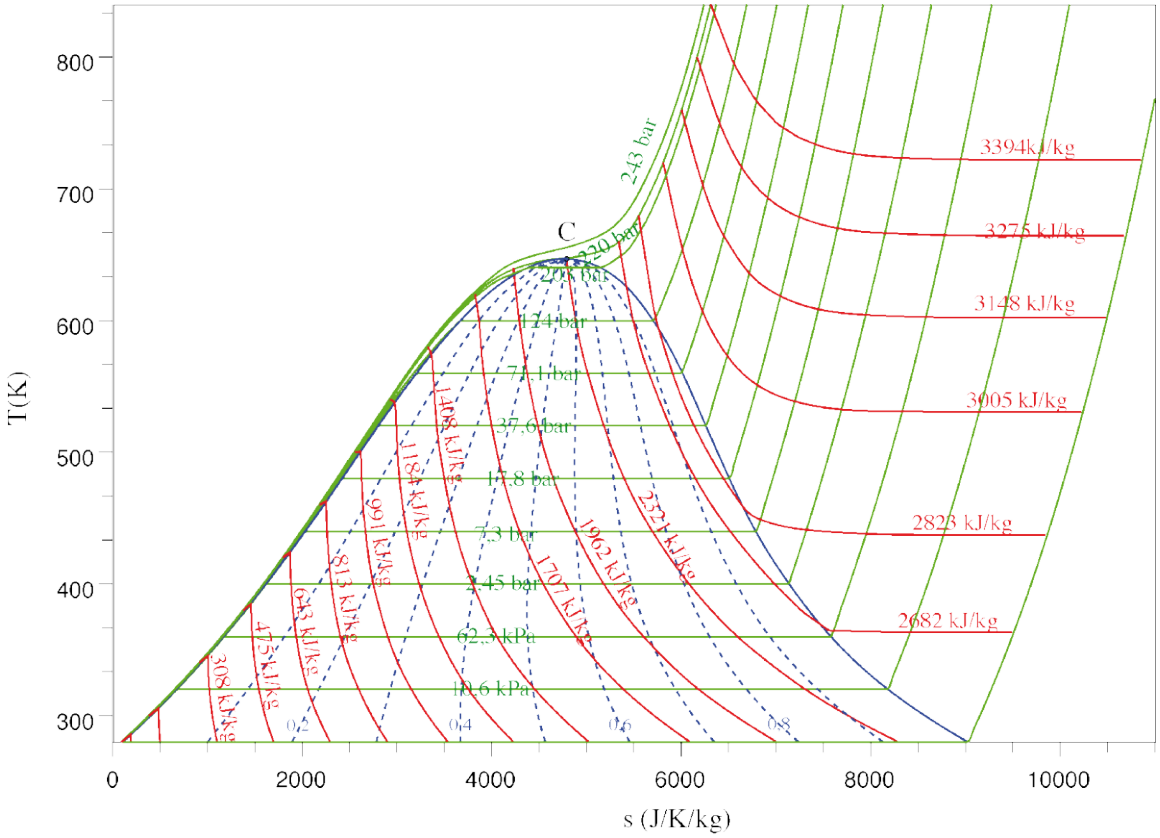
*
- On appelle entropie molaire de changement d'état la variation d'entropie au cours de la transformation d'une mole de corps pur de l'état I vers II à la température T $\Delta_{1\to2}S_m = S_{\text{m},2} - S_{\text{m},1}$ mesurée en $\text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}$.
- Cette grandeur est reliée à l'enthalpie molaire de changement d'état par

$$\Delta_{1\to2}S_m(T) = \frac{\Delta_{1\to2}H_m(T)}{T_{1\to2}} \tag{3.2}$$

La deuxième assertion se démontre simplement, comme le **changement d'état s'effectue de manière réversible à température et pression constante**, on a $\Delta H = Q = n\Delta_{1\to2}H_m(T)$ et $\Delta S = S_{\text{ech}} = \frac{Q}{T} = n\frac{\Delta_{1\to2}H_m(T)}{T}$.

On a ainsi par exemple $\Delta_{\text{vap}}s = \frac{\Delta_{\text{vap}}h}{T_{\text{vap}}} > 0$: c'est logique, pour tout changement d'état endothermique, on passe d'un état plus ordonné vers un état moins ordonné, d'où l'augmentation d'entropie.

Remarquons que l'on peut représenter l'analogue du diagramme de Clapeyron dans un diagramme dit (T, s) où l'abscisse est l'entropie massique. Ci-dessous est donné l'exemple de l'eau. On repère les isobares, les isotitres (lieux de même titre massique en vapeur) et les isenthalpes (enthalpie constante).



Le théorème des moments s'applique également.

Exercice

Commenter l'allure des courbes isobares. Déterminer *via* le graphique l'enthalpie massique de liquéfaction de l'eau à 100 °C

L'isobare est horizontale lors du changement d'état, à température constante, puis augmente exponentiellement pour la phase vapeur (reprendre l'expression de $\Delta S(T, P)$). Ensuite on regarde à $T = 373\,\mathrm{K}$ l'intersection avec la courbe de saturation, on lit $s_\ell \simeq 1{,}4\,\mathrm{kJ{\cdot}K^{-1}{\cdot}kg^{-1}}$, $s_\mathrm{v} \simeq 7{,}2\,\mathrm{kJ{\cdot}K^{-1}{\cdot}kg^{-1}}$ Donc $\Delta h_\mathrm{liq} = T(s_\ell - s_\mathrm{v}) = -2{,}2{\cdot}10^3\,\mathrm{kJ{\cdot}kg^{-1}}$ (valeur tabulée $-2260\,\mathrm{kJ{\cdot}kg^{-1}}$).

Exercices

3.1 Contact avec un thermostat

Un gaz parfait est détendu au contact d'un thermostat à la température T, en procédant suffisamment lentement pour que l'équilibre thermique entre les deux corps soit maintenu en permanence.

1. Déterminer la variation d'entropie du système lorsque son volume passe de V_I à V_F. Interpréter le signe de cette variation.
2. Déterminer la variation d'entropie du thermostat pendant l'évolution. Interpréter le signe de cette variation.
3. Déterminer la variation d'entropie totale de l'ensemble {gaz + thermostat} pendant la détente et interpréter.

---

1. D'après les relations du cours, on peut calculer explicitement la variation d'entropie grâce aux variations de volume à température constante : on utilise l'expression de $\Delta S(T,V)$, et l'on a donc

$$\Delta S = nR\ln\left(\frac{V_F}{V_I}\right) \tag{3.3}$$

   Le signe est positif car on effectue une détente, donc $V_F > V_I$. C'est logique, on augmente le désordre en laissant plus de place aux molécules de gaz.

2. Pour évaluer la variation d'entropie du thermostat, il faut évaluer l'échange thermique avec le gaz. Or, pour le gaz, l'application du premier principe donne $\Delta U = 0 = W + Q_{\text{th}\to\text{gaz}}$ car la température est constante. Ainsi $Q_{\text{reçue}} = -W = nRT\ln\left(\frac{V_F}{V_I}\right)$ par un calcul classique (cf chapitre T2). Alors

$$\Delta S_{\text{th}} = \frac{Q_{\text{gaz}\to\text{th}}}{T} = -\frac{Q_{\text{th}\to\text{gaz}}}{T} = -nR\ln\left(\frac{V_F}{V_I}\right)$$

   car la transformation est réversible, donc $S_{\text{créée}} = 0$ pour le thermostat.

3. On a par conséquent $\Delta S_{\text{tot}} = 0$, l'univers ne s'est pas désorganisé d'un point de vue global, même si localement oui. À noter que c'est seulement pour un système isolé que l'on peut conclure que $\Delta S = 0$ implique que la transformation est réversible.

3.2 Optimisation d'une montée en température

Considérons une pièce de monnaie de masse $m = 7{,}5\,\text{g}$ et de capacité thermique massique $c_p = 400\,\text{J·K}^{-1}$ que l'on souhaite faire passer de 15 °C à 30 °C. On envisage différents types de transformations.

1. Calculer la variation d'entropie lors de la transformation.
2. On envisage un chauffage via l'effet Joule : on fait passer un courant via un générateur. Calculer l'entropie créée.
3. On place la pièce en contact avec la main d'un être humain. Évaluer l'entropie créée.
4. On réalise la mise en contact successive avec des thermostats à des températures séparées de $\Delta T = 3\,°\text{C}$. Calculer l'entropie créée. Refaire de même pour $\Delta T = 1\,°\text{C}$ et conclure.

3.3 Comparaison de deux compressions

Considérons $n = 1\,\text{mol}$ de gaz parfait de coefficient $\gamma = 7\,5$ contenu dans un récipient dont l'extérieur est maintenu à la température T_0, fermé par un piston de surface $S = 1{,}0{\cdot}10^{-2}\,\text{m}^2$ et de masse négligeable. La pression atmosphérique extérieure est $P_0 = 10^5\,\text{Pa}$ et l'extérieur est à la température $T_0 = 20\,°\text{C}$. Dans l'état initial, il y a équilibre, les paramètres d'état du gaz sont (T_i, P_i, V_i).

1. On rompt l'équilibre en posant une masse $m = 10\,\text{kg}$ sur le piston. Le système évolue vers un nouvel état d'équilibre $(T_\text{f}, P_\text{f}, V_\text{f})$. On prend pour système le gaz.
   (a) La transformation est-elle monotherme ? isotherme ?
   (b) Quelle est la température initiale du gaz ? La température finale ? La pression initiale ? la pression finale ?
   (c) Exprimer la variation d'entropie du gaz.

(d) Exprimer l'entropie échangée avec l'extérieur.

(e) En déduire l'expression de l'entropie créée au sein du gaz. Conclusion ?

2. On repart de l'état d'équilibre initial, mais on ajoute la même masse totale m en N fois sur le piston (c'est-à-dire qu'on ajoute la masse m/N à chaque fois) de manière très lente. Reprendre les mêmes questions que précédemment et conclure.

3.4 Mise en contact avec un thermostat

On considère une enceinte fermée indéformable contenant un échantillon de gaz parfait de température initiale T_i que l'on met en contact avec un thermostat de température T_0. On note γ le rapport des capacités thermiques.

1. Décrire le système dans l'état final (pression, température, volume).
2. Calculer (à l'aide des formules du cours) la variation d'entropie subie par le gaz lors de la transformation.
3. Calculer l'entropie d'échange en fonction de T_0, T_i et C_v.
4. En déduire l'entropie créée.
5. Après avoir tracé les courbes $y = x - 1$ et $y = \ln(x)$, conclure que la transformation est irréversible si $T_i \neq T_0$.

3.5 Surfusion

Dans certaines conditions, un liquide peut être refroidi en dessous de sa température de fusion T_{fus} sans subir de changement d'état. On va chercher à effectuer un bilan d'entropie lorsqu'on provoque la solidification brutale (on introduit une impureté ou on secoue le récipient). On rappelle que la capacité massique de l'eau est $c_{\text{gl}} = 2{,}1\,\text{kJ·K}^{-1}\text{·kg}^{-1}$ et que l'enthalpie de fusion de l'eau est $\Delta_{\text{fus}}h = 334\,\text{kJ·kg}^{-1}$. On part initialement d'une masse de $m = 1\,\text{kg}$ à la température de $T_i = -20\,°\text{C}$.

1. Par un bilan d'énergie, calculer la fraction massique de liquide dans l'état final $x_{L,f}$ et effectuer l'application numérique.
2. Exprimer l'entropie créée en fonction de m, c_{eau}, T_i et T_{fus}. AN et commenter.

3.6 Entrée d'air dans une bouteille

Une bouteille rigide de volume V_1 possède des parois calorifugées, et elle est fermée par un bouchon également calorifugé ; elle est initialement vide. L'air qui l'environne est à la pression P_0 et à la température T_0 ; on le considère comme un gaz parfait de coefficient γ constant. On enlève le bouchon et la bouteille se remplit très rapidement d'air. Dès que l'air n'entre plus, on rebouche la bouteille. On notera V_0 le volume occupé initialement par l'air qui est entré dans la bouteille.

1. Représenter sur un dessin l'état initial, un état intermédiaire, et l'état final, en précisant bien le système étudié.
2. Comment caractériser la transformation ?
3. Déterminer alors la température finale T_1 de l'air dans la bouteille, en fonction de γ et de T_0 en utilisant le premier principe.
4. Déterminer l'entropie créée, et préciser la cause de cette création d'entropie.

3.7 Étude d'un cycle dans les deux sens de parcours

Une mole de gaz parfait diatomique décrit le cycle de transformations décrit ci-dessous, pour lequel on donne $T_A = 650\,\text{K}$ et $V_B = 4V_A$.

- $A \to B$ évolution adiabatique réversible ;
- $B \to C$ évolution isochore mécaniquement réversible ;
- $C \to A$ évolution isotherme réversible.

1. Représenter le cycle dans un diagramme de Clapeyron.
2. Le cycle est dans un premier temps parcouru dans le sens horaire $ABCA$.

   (a) Exprimer le transfert thermique reçu par le gaz au cours des trois transformations. En déduire le travail reçu au cours du cycle.

   (b) Combien de thermostats faut-il, au minimum, pour parcourir le cycle dans ce sens ?

(c) Effectuer un bilan énergétique puis un bilan entropique pour ce(s) thermostat(s).

(d) Quelle serait la fonction d'une machine utilisant ce cycle ?

3. Le cycle est parcouru dans le sens trigonométrique ACBA.

(a) Donner un argument utilisant le second principe montrant l'impossibilité de parcourir ce cycle avec uniquement un seul thermostat.

(b) Indiquer le nombre de thermostats nécessaires en précisant pour quelles étapes ils doivent être en contact avec le gaz.

(c) Effectuer un bilan énergétique puis un bilan entropique pour ces thermostats.

(d) Quelle serait la fonction d'une machine effectuant le cycle dans ce sens ?

3.8 Liquéfaction partielle au cours d'une détention isentropique

On considère de l'eau dont on précise les valeurs des enthalpies massiques associées aux états liquide et vapeur, pour des températures différentes :

- $T_1 = 418\,\text{K}$, $h_L = 610\,\text{kJ·kg}^{-1}$, $h_V = 2739\,\text{kJ·kg}^{-1}$;
- $T_2 = 373\,\text{K}$, $h_L = 419\,\text{kJ·kg}^{-1}$, $h_V = 2675\,\text{kJ·kg}^{-1}$;

On effectue une détente adiabatique réversible à partir de vapeur d'eau saturante à la température T_1.

1. Représenter la transformation dans un diagramme de Clapeyron, en supposant qu'il se produit une liquéfaction partielle, et que l'on part d'un état de vapeur saturant seul à la pression de saturation.

2. Déterminer le titre massique en liquide à la fin de la transformation. On supposera que la capacité thermique du liquide saturé est une constante $c = 4{,}186\,\text{kJ·kg}^{-1}$.

Indice : on cherchera à utiliser le fait que l'entropie est une fonction d'état.