

THERMODYNAMIQUE

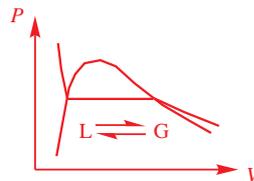
chapitre 8

Bilans entropiques.

Dans ce chapitre, on explique comment calculer les variations d'entropie d'une phase condensée ou d'une phase gazeuse au cours d'une transformation quelconque, ainsi que l'entropie de création associée. On constate ainsi d'une part que le signe de la variation d'entropie est cohérent avec l'évolution de l'ordre du système, et d'autre part qu'une transformation irréversible correspond bien à une entropie de création non nulle.

Plan du chapitre.

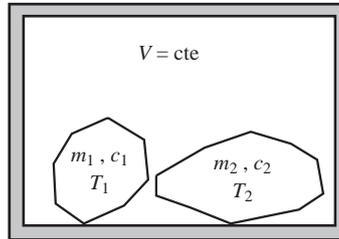
1. Transfert thermique entre phases condensées
2. Transformations réversibles et irréversibles du gaz parfait
 - 2.1 Transformations réversibles
 - 2.2 Transformations irréversibles
3. Changements d'état



certains droits réservés
ne peut pas être vendu

1 Transfert thermique entre phases condensées.

On enferme dans un calorimètre (enceinte athermane) de volume constant deux solides. Le premier, de masse m_1 et de capacité thermique massique c_1 , est initialement à la température T_1 ; le second, de masse m_2 et de capacité thermique massique c_2 est à la température $T_2 > T_1$. On cherche à déterminer l'état final du système, la variation d'entropie au cours de la transformation, ainsi que l'entropie de création associée.



Cet exemple, mettant en jeu deux solides, est généralisable à la mise à l'équilibre thermique de deux phases condensées quelconques : deux liquides ou un solide et un liquide.

Le système est constitué de l'intérieur du calorimètre, qui comporte les deux solides ainsi que de l'air. Dans toute la suite, on néglige ce dernier, qui est en quantité bien moindre que les phases condensées et dont l'influence est donc négligeable sur l'évolution du système. Le système évolue spontanément vers un état d'équilibre dans lequel la température intérieure T_f est uniforme. BCPST1 Evolution Nicolas Clatin 2007

Le calcul de T_f a déjà été fait. Pour le système global, de volume constant et enfermé dans une enceinte calorifugée, le premier principe donne :

$$\left. \begin{array}{l} W_{\text{recu}} = 0 \\ Q_{\text{recu}} = 0 \end{array} \right\} \Rightarrow \Delta U = 0 \quad (1)$$

Or le système est constitué de deux sous-systèmes : le solide 1 et le solide 2. L'énergie interne étant additive, on a :

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = 0 \quad (2)$$

Les deux solides étant des phases condensées, leur énergie interne ne dépend que de la température tant qu'on reste à des pressions raisonnables. On a donc : certains droits réservés ne peut pas être vendu

$$m_1 c_1 (T_f - T_1) + m_2 c_2 (T_f - T_2) = 0 \Rightarrow T_f = \frac{m_1 c_1 T_1 + m_2 c_2 T_2}{m_1 c_1 + m_2 c_2} \quad (3)$$

Il s'agit d'une formule de type moyenne pondérée avec des coefficients de pondération positifs, donc $T_1 < T_f < T_2$. Dans le cas particulier où les deux solides sont identiques ($m_1 = m_2 = m$ et $c_1 = c_2 = c$), la température finale est :

$$T_f = \frac{T_1 + T_2}{2} \quad (4)$$

La transformation étant adiabatique, la chaleur reçue par le système (toujours constitué de l'intérieur du calorimètre) est nulle. On a alors :

$$Q_{\text{recue}} = 0 \Rightarrow S_e = 0 \quad (5)$$

En conséquence, la variation d'entropie du système est uniquement due au terme de création :

$$\Delta S = S_e + S_{\text{cr}} = S_{\text{cr}} \quad (6)$$

D'autre part, le système est constitué de deux sous-systèmes. Comme l'entropie étant une grandeur extensive, on a donc :

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 \quad (7)$$

Évaluons chacun de ces deux termes. Le sous-système 1 est un solide ; c'est un système divariant, de composition fixe, monophasé tout au long de la transformation et n'étant soumis à aucun travail autre que celui des forces pressantes. On peut appliquer la première identité thermodynamique. Le volume du sous-système 1 étant constant, elle s'écrit :

$$dS_1 = \frac{dU_1}{T} + \frac{P dV}{T} = \frac{dU_1}{T} = \frac{m_1 c_1 dT}{T} \quad (8)$$

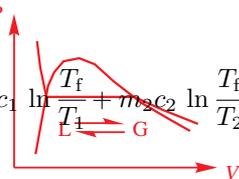
où T est la température du sous-système 1 au cours de la transformation. En intégrant entre l'état initial et l'état final, on a :

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_f} \frac{m_1 c_1 dT}{T} = m_1 c_1 \ln \frac{T_f}{T_1} \quad (9)$$

Il en est de même pour le sous-système 2, pour lequel :

$$\Delta S_2 = m_2 c_2 \ln \frac{T_f}{T_2} \quad (10)$$

En reportant (8) et (10) dans (7), on obtient :

$$\Delta S = m_1 c_1 \ln \frac{T_f}{T_1} + m_2 c_2 \ln \frac{T_f}{T_2} \quad (11)$$


Une étude mathématique montre que cette expression est toujours strictement positive. D'après (6), on en déduit donc que :

$$\Delta S = S_{cr} > 0 \quad (12)$$

ce qui est attendu, puisque la transformation est irréversible. Dans le cas particulier de deux solides identiques ($m_1 = m_2 = m$ et $c_1 = c_2 = c$), pour lequel la température finale est donnée par (4), la variation d'entropie devient :

$$S_{cr} = \Delta S = mc \ln \frac{T_f^2}{T_1 T_2} = mc \ln \frac{T_1^2 + T_2^2 + 2T_1 T_2}{4T_1 T_2} = mc \ln \frac{(T_1 - T_2)^2 + 4T_1 T_2}{4T_1 T_2} \quad (13)$$

L'expression sous le logarithme est supérieure à 1, donc le logarithme est strictement positif, et par voie de conséquence, $S_{cr} > 0$.

D'un point de vue physique, le solide initialement froid (solide 1 à la température T_1) se réchauffe jusqu'à T_f . L'énergie cinétique d'agitation des particules qui le constitue augmente, ce qui correspond à une augmentation du désordre au sein du sous-système 1. Ceci est bien confirmé par (9) : $\Delta S_1 > 0$. Inversement, le solide initialement chaud (solide 2 à la température T_2) se refroidit, ce qui représente une diminution du désordre au sein du sous-système 2. La relation (10) donne bien $\Delta S_2 < 0$. Pour ce qui est du système global, il y a augmentation du désordre, comme le montre (12) ; en outre, toujours selon (12) cette augmentation du désordre est associée à une transformation irréversible.

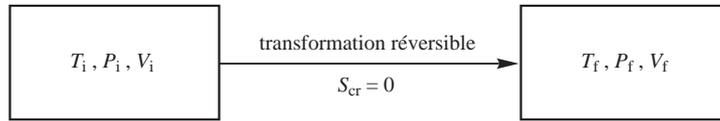
On peut souligner qu'on n'a pas cherché à calculer les entropies d'échange et de création des sous-systèmes 1 et 2. L'entropie d'échange associée au réchauffement du sous-système 1 est difficile à calculer, car la température extérieure à ce sous-système n'est pas bien définie : température de l'air ? de l'autre solide ? qui varient toutes les deux. Il en est de même pour le sous-système 2.

2 Transformations réversibles et irréversibles du gaz parfait.

2.1 Transformations réversibles d'un gaz parfait.

2.1.1 Cas général.

Considérons n moles d'un gaz parfait, soumis à une transformation réversible qui le mène d'un état initial (T_i, P_i, V_i) à un état final (T_f, P_f, V_f) .



Puisque la transformation est réversible, l'entropie de création est nulle, soit :

$$\Delta S = S_e + S_{cr} = S_e \quad (14)$$

Le gaz parfait est un système monophasé, divariant, de composition fixe et soumis à aucun autre travail que celui des forces pressantes ; on peut donc appliquer la première identité thermodynamique :

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P dV}{T} \quad (15)$$

En appliquant la première loi de Joule d'une part, et l'équation des gaz parfaits d'autre part, cette égalité devient :

$$dS = \frac{nC_{vm} dT}{T} + \frac{nR dV}{V} \quad (16)$$

The diagram shows a coordinate system with pressure P on the vertical axis and volume V on the horizontal axis. A red curve is drawn, and a red arrow points from left to right along the curve, labeled 'L' and 'G'.

Intégrons entre l'état initial et l'état final :

$$\Delta S = nC_{vm} \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} + nR \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = nC_{vm} \ln \frac{T_f}{T_i} + nR \ln \frac{V_f}{V_i} \quad (17)$$

On peut évidemment tout aussi bien utiliser la seconde identité thermodynamique. Le calcul est analogue :

$$dS = \frac{dH}{T} - \frac{V dP}{T} = \frac{nC_{pm} dT}{T} - \frac{nR dP}{P} \Rightarrow \Delta S = nC_{pm} \ln \frac{T_f}{T_i} - nR \ln \frac{P_f}{P_i} \quad (18)$$

On peut facilement montrer que les deux expressions (17) et (18) sont égales.

2.1.2 Transformations isothermes.

Une première façon de réaliser une transformation réversible est de travailler de façon isotherme (à condition qu'il n'y ait aucun phénomène de mélange). Puisque $T_i = T_f$, la variation d'entropie se réduit à :

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i} = -nR \ln \frac{P_f}{P_i} \quad (19)$$

2.1.3 Transformations adiabatiques réversibles.

Une seconde façon de réaliser une transformation réversible est de travailler de façon adiabatique réversible. On a alors simultanément :

$$S_{cr} = 0 \quad (20)$$

$$Q_{recue} = 0 \Rightarrow S_e = 0 \quad (21)$$

La transformation est donc isentropique :

$$\Delta S = 0 \quad (22)$$

Comme par ailleurs l'expression de l'entropie d'un gaz parfait soumis à une transformation réversible est donnée par (17), on a donc :

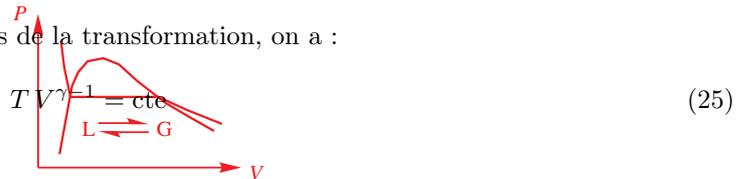
$$nC_{vm} \ln \frac{T_f}{T_i} + nR \ln \frac{V_f}{V_i} = 0 \Rightarrow \ln \frac{T_f}{T_i} + \frac{R}{C_{vm}} \ln \frac{V_f}{V_i} = 0 \Rightarrow \ln \frac{T_f}{T_i} + (\gamma - 1) \ln \frac{V_f}{V_i} = 0 \quad (23)$$

En réarrangeant, on obtient :

$$\ln \left[\frac{T_f}{T_i} \left(\frac{V_f}{V_i} \right)^{\gamma-1} \right] = 0 \Rightarrow T_f V_f^{\gamma-1} = T_i V_i^{\gamma-1} \quad (24)$$

BCPST1 Fenelon
Nicolas Clatin 2007

On retrouve ainsi la loi de Laplace. Au cours de la transformation, on a :

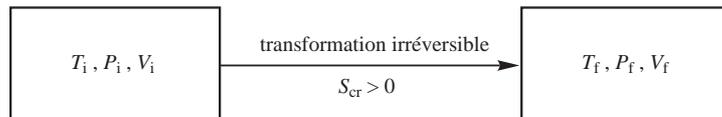


2.2 Transformations irréversibles d'un gaz parfait.

On considère maintenant une transformation irréversible d'un gaz parfait. L'entropie de création est alors strictement positive :

$$S_{cr} > 0 \quad (26)$$

certains droits réservés
ne peut pas être vendu



On veut calculer ΔS , ainsi que S_e et S_{cr} .

2.2.1 Calcul de ΔS .

Le système étant divariant, monophasé, de composition fixe et soumis uniquement au travail des forces pressantes, on peut appliquer les identités thermodynamiques :

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P dV}{T} = \frac{dH}{T} - \frac{V dP}{T} \quad (27)$$

La suite du calcul est exactement identique à celui du paragraphe 2.1.1, et conduit aux expressions déjà obtenues (17) et (18) :

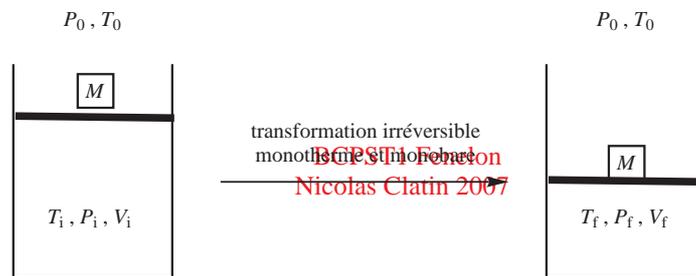
$$\Delta S = nC_{vm} \ln \frac{T_f}{T_i} + nR \ln \frac{V_f}{V_i} = nC_{pm} \ln \frac{T_f}{T_i} - nR \ln \frac{P_f}{P_i} \quad (28)$$

En d'autres termes, la variation d'entropie de n moles d'un gaz parfait entre l'état initial (T_i, P_i, V_i) et l'état final (T_f, P_f, V_f) est la même que la transformation soit réversible ou irréversible. C'est attendu dans la mesure où l'entropie est une fonction d'état.

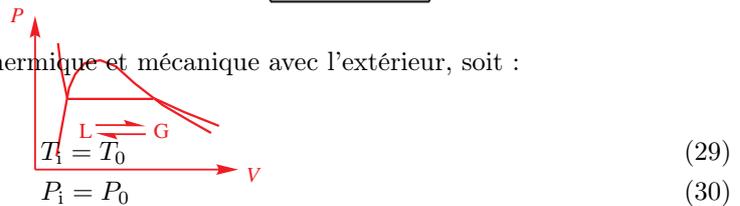
2.2.2 Entropie d'échange.

Le terme d'échange dépend de la nature de la transformation. Il n'est possible de le calculer que connaissant la façon dont la réaction s'est réellement déroulée. Il n'y a donc pas de formule unique; la valeur de S_e est propre à chaque cas particulier.

Supposons qu'on effectue une transformation monotherme monobare. On enferme le gaz dans un cylindre aux parois diathermanes, fermé à son extrémité supérieure par un piston sans masse de section A pouvant coulisser sans frottement. Le piston étant initialement à l'équilibre, on pose brutalement une masse M sur le piston, et on laisse le système évoluer jusqu'à l'état final. L'atmosphère extérieure est de température constante T_0 et de pression constante P_0 .



À l'état initial, le système est à l'équilibre thermique et mécanique avec l'extérieur, soit :



$$P_i = P_0 \quad (29)$$

On peut en déduire le volume initial à l'aide de l'équation des gaz parfaits :

$$V_i = \frac{nRT_0}{P_0} \quad (31)$$

À l'état final, le système est aussi à l'équilibre thermique et mécanique, la pression extérieure étant due à l'atmosphère et au poids de la masse M :

$$T_f = T_0 \quad (32)$$

$$P_f = P_0 + \frac{Mg}{A} \quad (33)$$

Le volume final s'en déduit :

$$V_f = \frac{nRT_0}{P_0 + \frac{Mg}{A}} \quad (34)$$

Pour calculer l'entropie d'échange, il faut connaître la chaleur reçue par le système. Ceci peut se faire grâce au premier principe. L'énergie interne d'un gaz parfait ne dépendant que de la température, elle ne varie pas au cours de la transformation :

$$\Delta U = nC_{vm}(T_f - T_i) = 0 \quad (35)$$

Pour évaluer la chaleur reçue, il faut calculer le travail reçu. Durant toute la transformation, la pression extérieure est constante :

$$P_{\text{ext}} = P_0 + \frac{Mg}{A} \quad (36)$$

Le travail reçu est alors :

$$W_{\text{reçu}} = - \int_{V_i}^{V_f} P_{\text{ext}} dV = -P_{\text{ext}} (V_f - V_i) = - \left(P_0 + \frac{Mg}{A} \right) \times (V_f - V_i) \quad (37)$$

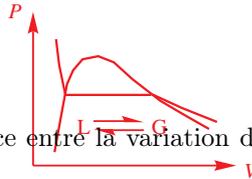
Le premier principe donne alors :

$$Q_{\text{reçue}} = \Delta U - W_{\text{reçu}} = -W_{\text{reçu}} = \left(P_0 + \frac{Mg}{A} \right) \times (V_f - V_i) \quad (38)$$

Sachant que la transformation est monotherme, on en déduit l'entropie d'échange :

$$S_e = \int_{EI}^{EF} \frac{\delta Q_{\text{reçue}}}{T_{\text{ext}}} = \frac{1}{T_0} \int_{EI}^{EF} \delta Q_{\text{reçue}} = \frac{Q_{\text{reçue}}}{T_0} = \left(P_0 + \frac{Mg}{A} \right) \times \frac{V_f - V_i}{T_0} \quad (39)$$

Au cours de cette compression, le volume diminue, soit $V_f < V_i$. L'entropie d'échange est donc négative : $S_e < 0$.



2.2.3 Entropie de création.

L'entropie de création s'obtient par différence entre la variation d'entropie et l'entropie d'échange, donnés par les expressions (28) et (39) :

$$S_{\text{cr}} = \Delta S - S_e \quad (40)$$

certains droits réservés
 ne peut pas être vendu

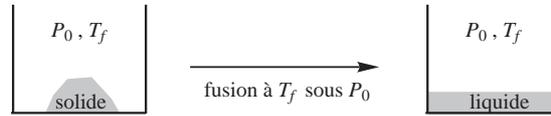
L'entropie de création ne peut être déterminée que par cette différence. En effet, il n'existe pas de formule donnant S_{cr} en fonction des paramètres d'état du système.

La détermination de l'entropie de création d'un système divariant, monophasé, de composition fixe et soumis au seul travail des forces pressantes, se fait en trois étapes :

- calculer ΔS à l'aide d'une identité thermodynamique,
- calculer l'entropie d'échange S_e , la chaleur reçue étant évaluée à l'aide du premier principe,
- en déduire S_{cr} par différence.

3 Changements d'état.

Considérons n moles d'un solide pur sous la pression atmosphérique P_0 et porté à sa température de fusion T_f sous la pression P_0 , à l'aide d'un thermostat. Il subit un changement d'état qui le mène à l'état liquide sous la pression P_0 à température T_f .



Durant tout le processus de changement d'état sol \rightleftharpoons liq, le système est à température constante T_f et à pression constante P_0 . La transformation est donc isotherme et isobare; le système est en permanence à l'équilibre thermique et mécanique. En conséquence, **le changement d'état est un processus réversible**, soit :

$$S_{cr} = 0 \Rightarrow \Delta S = S_e \quad (41)$$

En outre, pour une transformation isobare, le premier principe relie la chaleur reçue à la variation d'enthalpie. Pour un changement d'état, celle-ci est donnée par la chaleur latente molaire (ici de fusion). On a donc :

$$Q_{recue} = \Delta H = n L_{fm} \quad (42)$$

Enfin le système étant à l'équilibre de température durant toute la transformation, c'est que la température est régulée par un thermostat de température constante T_f , soit $T_{ext} = T_f$. La variation d'entropie du système au cours de la fusion est donc :

$$\Delta S = S_e = \frac{Q_{recue}}{T_{ext}} = \frac{n L_{fm}}{T_f} \quad (43)$$

Avec les notations usuelles en chimie, ceci s'écrit aussi :

$$\Delta_{fus} S = \frac{n \Delta_{fus} H}{T_f} \quad (44)$$

Cette relation est généralisable aux autres changements d'état. Pour la fusion, la vaporisation et la sublimation, on a donc :

$$\boxed{\Delta_{fus} S = \frac{n L_{fm}}{T_f}} \quad \boxed{\Delta_{vap} S = \frac{n L_{vm}}{T_v}} \quad \boxed{\Delta_{sub} S = \frac{n L_{sm}}{T_s}} \quad (45)$$

Comme $L_{fm} > 0$, $L_{vm} > 0$ et $L_{sm} > 0$, les variations d'entropie associées à la fusion, à la vaporisation et à la sublimation sont positives : $\Delta_{fus} S > 0$, $\Delta_{vap} S > 0$ et $\Delta_{sub} S > 0$. Ceci est logique car ces changements d'état mènent d'un état plus ordonné à un état moins ordonné, c'est-à-dire que le désordre augmente au cours de ces transformations.