

Deuxième Principe : bilans entropiques. CORRIGES**1. Création d'entropie dans une expérience de calorimétrie :**

a) L'expérience a lieu sous la pression atmosphérique, $\Delta H = Q_p = 0$
 où $\Delta H = C_1(T_f - T_1) + C_2(T_f - T_2)$ ce qui donne : $T_f = (C_1 T_1 + C_2 T_2) / (C_1 + C_2)$.

b) $\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = C_1 \ln(T_f/T_1) + C_2 \ln(T_f/T_2)$. $\Delta S_{\text{tot}} = S_{\text{création}} > 0$ car $S_e = 0$.

2. Echauffement d'un solide :

$\Delta H = Q = n C_m \cdot (T_f - T_a)$; entropie échangée par le cuivre avec le thermostat $S_e = Q / T_s = n C_m \cdot (T_f - T_a) / T_s$.

Variation d'entropie du cuivre : $\Delta S = n C_m \cdot \ln(T_f/T_a)$ (ici $n = 1$) ; par le bilan entropique $S_c = \Delta S - S_e$.

3. Entropie produite dans une résistance chauffante :

Le système est le résistor. La source de chaleur, ou thermostat est la pièce dont la température reste maintenue constante (justement par l'apport thermique du résistor qui vient compenser les pertes thermiques vers l'extérieur).

Variation d'entropie du résistor $\Delta S = C_R \cdot \ln(T_f / T_i)$;

Entropie échangée : $S_e = Q / T_a$ avec pour bilan énergétique pour le résistor : $\Delta U = C_R (T_f - T_i) = RI^2 \tau + Q$ où Q est le transfert thermique qu'il aura échangé avec la pièce. D'où $Q = - (RI^2 \tau - C_R \cdot (T_f - T_i))$.

D'où finalement : $S_c = \Delta S - S_e = C_R \cdot \ln(T_f / T_i) - (RI^2 \tau - C_R \cdot (T_f - T_i)) / T_a$

On pourrait aussi évaluer l'entropie créée par la perte thermique de la chambre vers l'extérieur de température T_{ext} (non précisée dans l'exercice).

4. Variation d'entropie d'un gaz parfait :

1°) Pour la transformation $A \rightarrow B$, isotherme et connaissant P_A et $P_B = P_C$ on emploie le formulaire, sachant qu'entre A et B avec $T = \text{cste} = T_A$ d'où : $\Delta S_{AB} = - nR \cdot \ln(P_C/P_A)$ AN : $-5,8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$.

Pour la transformation $B \rightarrow C$, isobare, on emploie la même expression avec cette fois une pression invariante et $T_B = T_A$, d'où : $\Delta S_{BC} = C_p \cdot \ln(T_C/T_A)$ AN : $5,8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$.

Le volume s'obtient par l'équation d'état avec $n = 1$: $V = R \cdot T/P$.

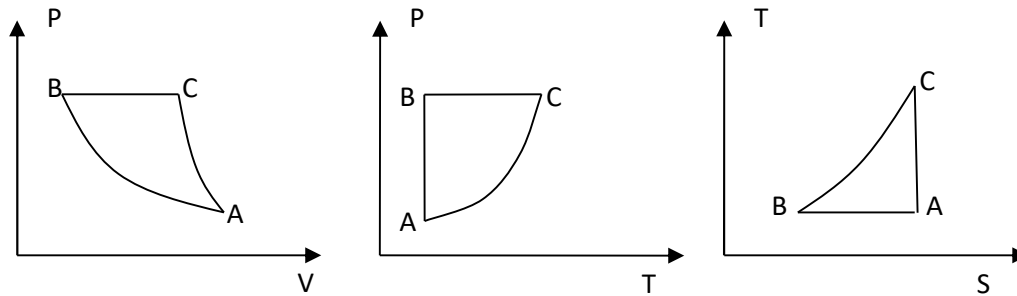
Etat	T (K)	P(bar = 10^5 Pa)	S (J.mol ⁻¹ K ⁻¹)	V (m ³ mol ⁻¹)
A	298	1	192	0,0247
B	298	2	186	0,0124
C	363	2	192	0,0151

Pour l'ensemble du processus $A \rightarrow B \rightarrow C$: $\Delta S = C_p \cdot \ln(T_C/T_A) - nR \cdot \ln(P_B/P_A)$ on obtient $\Delta S = 0$ (environ).

Comme la transformation $C \rightarrow A$ est adiabatique, réversible, concerne un gaz parfait et est à $\gamma = \text{cste}$, la loi

de Laplace est valide : $T_C = T_A \left(P_A / P_C \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$.

Ceci doit conduire à $\Delta S = 0$. On peut remarquer que $C \rightarrow A$ étant adiabatique et réversible, cette



transformation est isentropique donc $S_A = S_C$.

2°) Le formulaire donne pour l'entropie pour le gaz parfait en variables (T, P) :

$$S = n \cdot S_m(T, P) = n C_{pm} \ln \frac{T}{T_0} - n R \ln \frac{P}{P_0} + n \cdot S_{m0}$$

où S_{m0} est la valeur d'entropie molaire d'un état de référence (T_0, V_0) .

En suivant une isobare $P = P_0$ entre les états (T_0, S_0) et (T, S) : $S - S_0 = n C_{pm} \cdot \ln(T/T_0)$

d'où en passant à l'exponentielle : $T(S) = T_0 \cdot \exp((S - S_0)/C_p)$

3°) $A \rightarrow B$ isotherme : $Q_{AB} = -W_{AB} = -nRT_A \ln 2$; A.N. : $Q_{AB} = -1,72 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $W_{AB} = +1,72 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$B \rightarrow C$ isobare : $W_{BC} = -P_B \cdot (V_C - V_B) = nR [(-P_B/P_C)T_C + T_C]$ A.N. : $W_{BC} = -0,54 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$Q_{BC} = \Delta H = C_p(T_C - T_B) = (\gamma \cdot nR / (\gamma - 1)) \cdot (T_C - T_B)$; A.N. : $Q_{BC} = +1,89 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$C \rightarrow A$ adiabatique : $Q_{CA} = 0$ et donc $W_{CA} = \Delta U = C_v(T_A - T_C) = (nR / (\gamma - 1)) \cdot (T_A - T_C)$;

A.N. : $W_{CA} = -1,35 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$$W_{cy} = nRT_A \ln 2 - P_B(V_C - V_B) + nC_{vm}(T_A - T_C).$$

Sur le cycle : $\Delta S = 0$ (car S est une fonction d'état). Donc $S_c = -S_e$ avec $S_e = (Q_{AB}/T_A) + (Q_{BC}/T_A)$.

Comme sur le cycle $\Delta U = 0$, $-W_{cy} = Q_{AB} + Q_{BC}$ donc $S_c = W_{cy}/T_A$.

or $W_{cy} = -0,17 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$ ce qui imposerait $S_c < 0$ processus impossible ! (On a nécessairement $S_c > 0$).

Un cycle moteur ne peut pas fonctionner avec une seule source de chaleur, quelle que soit sa température.

4°) On reprend la même démarche :

$$S_c = -(S_e(BC) + S_e(AB)) \text{ car sur CA : } S_e = 0 \text{ et } \Delta S_{cy} = 0.$$

avec cette fois $S_c = -(Q_{BC}/T_{ch}) - (Q_{AB}/T_{fr})$ puisque les sources de chaleur ont été modifiées.

Le calcul amène $S_c = +1,05 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} > 0$; ce cycle est donc maintenant réalisable.

5. Compressions isotherme ou monotherme d'un gaz parfait :

1°) La transformation sera isotherme.

Le formulaire donne pour l'entropie pour le gaz parfait en variables (T, P) :

$$S = n \cdot S_m(T, P) = nC_{pm} \ln \frac{T}{T_o} - nR \ln \frac{P}{P_o} + n \cdot S_{mo}$$

où S_{mo} est la valeur d'entropie molaire d'un état de référence (T_o, V_o).

D'où la variation d'entropie entre les états de pression P_i et P_f : $\Delta S = -nR \cdot \ln(P_f/P_i)$.

avec $P_f = (m + m_o)g/s$ et $P_i = m_o g/s$. Il vient $\Delta S = -nR \ln(1+m/m_o)$;

L'entropie échangée vaut $S_e = Q / T_o$ car le transfert thermique a lieu avec une source de chaleur monotherme. On calcule Q par $Q = -W$ puisque $\Delta U = 0$ pour une transformation isotherme d'un gaz parfait et en intégrant l'expression $\delta W = -P_{ext} \cdot dV$ avec $P_{ext} = P = nRT_o/P$ on tire $W_{isoth} = nR \cdot \ln(1+m/m_o)$ pour le gaz parfait.

On vérifie bien $S_c = \Delta S - S_e = 0$, caractéristique d'une transformation réversible.

2°) a) phase 1 : monobare adiabatique, phase 2 : isobare monotherme. ΔS inchangé car S est une fonction d'état et l'on a même état initial et même état final qu'au 1°) pour le fluide. Par contre les valeurs de Q et W seront modifiées.

b) $\Delta U = W$ sur la phase 1, adiabatique. $\Delta U = \frac{nR}{\gamma - 1} (T' - T_o)$. Le travail correspond à une transformation monobare : $W = -P_{ext}(V_f - V_i)$ où $P_{ext} = (m + m_o)g/s$.

L'équation d'état fournit : $V_f = nRT'/P_f$ et $V_i = nRT_o/P_i$.

Après simplification, l'équation $\Delta U = W$ mène à $T' = T_o + \frac{\gamma - 1}{\gamma} \frac{m}{m_o} T_o$.

c) phase 1 : $S_e = 0$; phase 2 : $S_e = Q / T_o$ avec $Q = \Delta H = nC_{pm}(T_o - T')$ puisque l'on a un transfert thermique isobare. Soit donc pour la phase 2 : $S_e = -\frac{\gamma nR}{\gamma - 1} \frac{\gamma - 1}{\gamma} \frac{m}{m_o} = -nR \frac{m}{m_o}$

La variation d'entropie n'est pas modifiée si on en fait le calcul détaillé entre les états ($T_o, P_i = m_o g/s$) et ($T', P_f = (m + m_o)g/s$) puis ($T_o, P_f = (m + m_o)g/s$).

On retrouve $\Delta S = -nR \cdot \ln(1+m/m_o)$.

L'entropie créée pour l'ensemble du processus est donc :

$$S_c = \Delta S - S_e = nR \left[\frac{m}{m_o} - \ln \left(1 + \frac{m}{m_o} \right) \right]$$

6. Détente de Joule Gay-Lussac de la vapeur d'eau :

1°) Dans cette détente : $\Delta U = \Delta U_{\text{gaz}} = W + Q = 0$. Pour un gaz parfait, la première loi de Joule $U = U(T)$ amène : $T_f = T_i$ puisque $U_f = U_i$. Or ici $T_f \neq T_i$, le fluide n'est donc pas un gaz parfait.

Par interpolation linéaire dans le tableau, entre les valeurs données pour $U = 54,80$ kJ et $U = 54,70$ kJ : $P_2 = 59,2$ bar ; $V_2 = 1,06 \cdot 10^{-3}$ m³ ; $S_2 = 6,755$ kJ/K.

2°) La détente étant adiabatique : $S_e = 0$. D'où $S_c = \Delta S$

Soit $S_c = S_2 - S_1 = 6,755 - 6,594 = 161$ J/K.

7. Entrée d'air :

a) L'air répond à : $PV = nRT$.

Dans le ballon, à l'état initial, on aura n_i moles d'air avec $n_i RT_o = P_o(1-x) \cdot V_o$;

à l'état final, on aura n_f moles, avec : $n_f RT_o = P_o \cdot V_o$.

Le nombre de moles d'air admises dans le ballon sera donc : $n_a = n_f - n_i = xP_oV_o/(RT_o)$.

Le phénomène étant supposé isotherme, d'après la première loi de joule, on aura $\Delta U = 0$, et donc $W = -Q$. Le travail reçu correspond à la poussée par l'atmosphère (pression P_o) des n_a moles d'air entrant dans le ballon. Le volume balayé par ces n_a moles est xV_o . D'où : $W = xP_oV_o$.

et donc le transfert thermique reçu sera : $Q = -xP_oV_o$.

b) Raisonnons en distinguant les sous-systèmes (A) : les n_i moles de gaz initialement présentes dans le ballon et (B) : les $n_a = n_f - n_i$ moles de gaz y entrant.

Pour (A) : l'état du fluide varie d'une pression initiale $P_o(1-x)$ à une pression finale P_o ; sa température restant inchangée.

Le formulaire donne pour l'entropie pour le gaz parfait en variables (T, P) :

$$S = n \cdot S_m(T, P) = nC_{pm} \ln \frac{T}{T_o} - nR \ln \frac{P}{P_o} + n \cdot S_{mo}$$

où S_{mo} est la valeur d'entropie molaire d'un état de référence (T_o, V_o).

D'où par différence la variation d'entropie entre les états de pression P_i et P_f : $\Delta S = -n_i R \cdot \ln(P_f/P_i)$.

soit $\Delta S_A = -n_i R \cdot \ln(P_o(1-x)/P_o)$ avec $n_i = (1-x)P_oV_o/(RT_o)$.

Pour (B) : l'état initial et l'état final ont même valeurs de pression (P_o) et température (T_o). Donc son entropie ne varie pas.

La variation d'entropie est donc : $\Delta S = (1-x)(P_oV_o/T_o) \cdot \ln((1-x))$.

L'entropie d'échange est, pour ce processus monotherme : $S_e = Q/T_o = -xP_oV_o/T_o$.

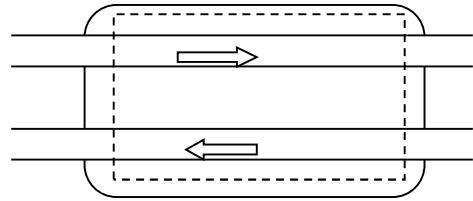
La création d'entropie s'obtient par le bilan : $\Delta S = S_e + S_c$ qui donne :

$$S_c = \Delta S - S_e = S_{\text{création}} = (P_oV_o/T_o)[x + (1-x)\ln(1-x)].$$

8. Echangeur thermique :

1°) Appliquons le premier principe au système fermé Σ^* . Les énergies cinétique et potentielle ne sont pas prises en compte dans le problème (variations négligeables).

Le régime étant stationnaire, la quantité de masse dm entrant pendant dt dans le volume de contrôle est égale à celle qui en sort, ceci étant vérifié au niveau de chacune des deux canalisations de l'échangeur.



En notant $u(T_i)$, $h(T_i)$, $v(T_i)$ respectivement l'énergie interne massique, l'enthalpie massique et le volume massique du fluide dans les conditions de température T_i , le bilan énergétique entre les instants t et $t + dt$ donne, avec $\delta Q = 0$ puisque l'ensemble est calorifugé :

$$dm.[u(T_2) - u(T_1) + u(T_4) - u(T_3)] + U(t + dt) - U(t) = -P_o.dm(v(T_2) - v(T_1)) - P_o.dm(v(T_4) - v(T_3))$$

Le régime étant stationnaire, l'énergie interne $U(t)$ contenue dans le volume de contrôle à l'instant t est identique à celle contenue à l'instant $t + dt$.

$$\text{On obtient donc : } h(T_2) - h(T_1) + h(T_4) - h(T_3) = 0$$

Ayant dans les deux canalisations un fluide incompressible de même capacité thermique massique à pression constante c_p , on a donc en explicitant les variations d'enthalpie :

$$c_p (T_2 - T_1 + T_4 - T_3) = 0 \quad (1)$$

Appliquons maintenant le second principe au même système fermé Σ^* entre t et $t + dt$:

$$dm.[s(T_2) - s(T_1) + s(T_4) - s(T_3)] + S(t + dt) - S(t) = \delta S_e + \delta S_c$$

La transformation étant adiabatique : $\delta S_e = 0$; étant réversible : $\delta S_c = 0$

Comme le régime est stationnaire, l'entropie $S(t)$ contenue dans le volume de contrôle à l'instant t est identique à celle contenue à l'instant $t + dt$.

Pour une masse unité de fluide traversant l'échangeur, la transformation équivaut à changer la température de cette masse unité de T_1 à T_2 d'une part et de T_3 à T_4 d'autre part.

Pour chacun de ces fluides incompressibles, on montre que l'entropie molaire s'écrit alors, d'après le formulaire :

$$S_m(T) = C_m \ln \frac{T}{T_0} + S_m(T_0)$$

La variation de l'entropie massique s entre les températures d'entrée et de sortie s'obtient par intégration : $\Delta s = c_p \cdot \ln(T_s/T_e)$.

Soit donc ici, en prenant en compte les deux canalisations, et en considérant la masse dm ayant traversé durant dt : $dm \cdot c_p [\ln(T_4/T_3) + \ln(T_2/T_1)] = 0$ (2)

Les relations (1) et (2) mènent à deux équations : $T_1 + T_3 = T_2 + T_4$ (3)

$$T_1 \cdot T_3 = T_2 \cdot T_4 \quad (4)$$

2°) T_1 et T_3 étant connus, on tire de (4) : $T_4 = T_1 \cdot T_3 / T_2$

soit en injectant dans (3) : $T_1 + T_3 = T_2 + T_1 \cdot T_3 / T_2$

équation du deuxième degré sur T_2 qui mène aux solutions :

- $\{T_2 = T_1, T_4 = T_3\}$ solution évidemment sans intérêt puisqu'elle signifierait que la température ne change pas à la traversée de l'échangeur, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de transfert thermique entre les deux canalisations.

- $\{T_2 = T_3, T_4 = T_1\}$ solution que l'on retient.

Cette situation très simple (voir simpliste...) est obtenue dans l'hypothèse de deux fluides de mêmes caractéristiques, et avec des débits identiques dans les deux canalisations. Le problème pourrait être repris dans un cas plus général où les capacités thermiques des fluides concernant les deux canalisations seront différentes et où les débits ne seraient pas identiques...

Bilans entropiques avec changement de phase.

9. Vaporisation réversible ou irréversible.

1°) A tout moment l'équilibre liquide-vapeur est maintenu (évolution lente), donc le système reste constamment à la température $T_{\text{éq}} = 100^\circ\text{C}$ et sous la pression de saturation.

Transformation isobare, $Q = \Delta H = \Delta h_v$.

$\Delta U = W + Q$ où $W = -P_{\text{sat}} \cdot (V_f - V_i)$ qui donne donc : $\Delta U = \Delta h_v - P_{\text{sat}} \cdot (V_f - V_i)$ où V_i est le volume de 1,00 kg d'eau à l'état liquide ($V_i = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$) et $V_f = 1,67 \text{ m}^3$.

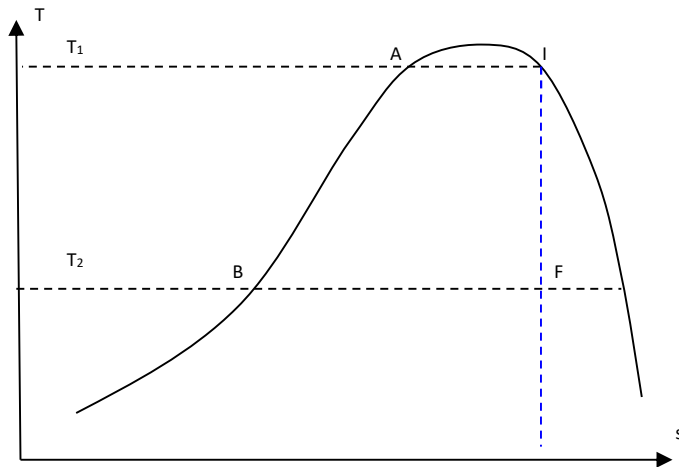
D'après le cours : $\Delta S = \Delta h_v / T_{\text{éq}}$.

2°) ΔH , ΔU , ΔS Variations de fonctions d'état inchangées. Le système = {intérieur de l'enceinte} est isochore.

$Q = \Delta U$ soit $Q = \Delta h_v - P_{\text{sat}} \cdot (V_f - V_i)$. $S_e = Q / T_{\text{éq}}$ amène $S_c = P_{\text{sat}} \cdot (V_f - V_i) / T_{\text{éq}} > 0$.

10. Détente de la vapeur d'eau dans une machine à vapeur.

a)



b) En remarquant que $s_F = s_I$ puisque la transformation $I \rightarrow F$ est adiabatique et réversible (donc isentropique), on aura $s_F = s_v(T_1)$.

En explicitant x_v par le th. des moments :
$$x_v = \frac{s_F - s_l(T_2)}{s_v(T_2) - s_l(T_2)}$$

on tire $x = 0,833$;

b) Ecrire un cycle reliant I à F, passant par la courbe d'ébullition $A \rightarrow B$ et suivant la palier de condensation $I \rightarrow A$ ainsi que le palier de vaporisation (partielle) $B \rightarrow F$;

$$\Delta s = \frac{-l_{vap}(T_1)}{T_1} + c \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{x_v \cdot l_{vap}(T_2)}{T_2} \quad \text{en notant } l_{vap}(T) = \Delta h_{vap}(T)$$

$$\Delta s = 0 \text{ donne } x_v = 0,826.$$

La différence obtenue entre les deux valeurs s'explique par l'approximation du fluide incompressible, faite sur l'étape $A \rightarrow B$ dans le c).

11. Production d'entropie au cours d'une vaporisation sous vide :

a) Il faut d'abord déterminer l'état final du système :

Si l'on supposait que toute l'eau introduite dans l'enceinte s'évaporerait, on obtiendrait alors une pression finale : $P = nRT/V_0$ avec $n = m/M$ donnant numériquement : $P = 1,7$ bar. C'est impossible puisque supérieur à la valeur de la pression saturante à la température de 373 K : $P_{sat}(373 \text{ K}) = 1,0 \text{ bar} = 1,0 \cdot 10^5 \text{ Pa}$.

On a donc à l'état final un mélange liquide-gaz (état diphasé), dont on doit évaluer le titre en vapeur.

En employant le théorème des moments : $x_v = \frac{v - v_l}{v_v - v_l}$ avec $v_l = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ (connu) et v_v qui est le volume massique de la vapeur sous la pression $P = P_{\text{sat}}$ et à la température de 373 K.

ce qui amène : $v_v = RT/(PM) = 1,7 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$.

v est le volume massique global de l'échantillon :

$v = V/m$ où $1,0 \text{ L} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ et $m = 1,0 \text{ g} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ kg}$.

Il vient donc : $x_v = x(\text{gaz}) = 0,58$. A l'état final, les 1,0 g d'eau introduite se répartissent donc en 0,58 g de vapeur et 0,42 g de liquide, les deux phases étant à 100°C et $P = 1,0 \text{ bar}$.

b) Bilan entropique : $\Delta S = S_e + S_c$.

ΔS correspond à une vaporisation partielle de l'eau à la température $T_o = 373 \text{ K}$: $\Delta S = m \cdot x_v \Delta h_v / T_o$

Entropie d'échange $S_e = Q/T_o$ où le transfert thermique a lieu à volume constant (enceinte rigide) :

$Q = \Delta U$.

ΔU se calcule par un chemin réversible : isobare et isotherme.

$\Delta U = \Delta H - \Delta(P \cdot V)$ avec $P = P_{\text{sat}}$ sur ce chemin, soit donc : $\Delta U = \Delta H - P_{\text{sat}} \cdot \Delta(V)$

$\Delta U = T_o \cdot \Delta S - P_{\text{sat}}(V_f - V_i)$ où $V_i = m \cdot v_l = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$ et $V_f = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$.

Remarque : En toute rigueur, le volume disponible pour la vapeur est $V_f = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 - 0,42 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$ mais le second terme est négligeable.

Il vient donc : $\Delta U = m \cdot x_v \Delta h_v - P_{\text{sat}}(V_f - V_i)$

D'où finalement l'entropie créée : $S_c = \Delta S - S_e = P_{\text{sat}}(V_f - V_i) / T_o$ AN : $S_c = 0,27 \text{ J/K}$.

12. Bilan entropique sur la cessation d'une surfusion.

1°) a) Par définition $\Delta h_f(-10^\circ\text{C})$ sera la variation d'enthalpie pour la transformation de 1,0 kg d'eau de glace en liquide, à la température $T_o = 273 \text{ K}$. La variation d'enthalpie ΔH correspondante s'obtient par le chemin :

(glace à -10°C) \rightarrow (glace à 0°C) \rightarrow (eau liq à 0°C) \rightarrow (eau liq à -10°C).

Ce chemin met en jeu des transformations dont on connaît les variations d'enthalpie :

$\Delta H = c_g \cdot (T_e - T_o) + \Delta h_f(T_e) + c_l \cdot (T_o - T_e)$ en notant $T_e = 273 \text{ K}$; $c_g = c_{\text{glace}}$ et $c_l = c_{\text{eau}}$.

b) La transformation étudiée consiste en le passage de l'eau liquide à 263 K vers l'eau glace à 263 K. Ceci correspond au chemin précédent suivi en sens inverse :

(eau liq à -10°C) \rightarrow (eau liq à 0°C) \rightarrow (glace à 0°C) \rightarrow (glace à -10°C).

Ce chemin permet le calcul de ΔS car il met en jeu des transformations réversibles, dont on sait exprimer les valeurs à partir du cours, notamment au niveau du changement de phase effectué à 273 K.

D'après le formulaire, l'entropie massique pour une phase condensée (dans le modèle incompressible et indilatable) s'écrit alors :

$$s(T) = c \cdot \ln \frac{T}{T_0} + s(T_0)$$

et lors d'un changement de phase à la température d'équilibre T_e d'une masse unité : $\Delta S = \Delta H/T_e$

En appliquant ces résultats aux transformations décrivant le chemin décrit précédemment :

$$\Delta S = c_l \cdot \ln \frac{T_e}{T_0} + \frac{-\Delta h_f(T_e)}{T_e} + c_g \cdot \ln \frac{T_0}{T_e} = (c_l - c_g) \cdot \ln \frac{T_e}{T_0} + \frac{-\Delta h_f(T_e)}{T_e}$$

(attention, on a ici une solidification, d'où le terme en $-\Delta h_f$).

L'entropie d'échange est : $S_e = \int \frac{\delta Q}{T_{ext}}$ où ici $T_{ext} = T_0$. La transformation est à pression constante $Q = \Delta H$.

ΔH se calcule en empruntant le même chemin :

(eau liq à -10°C) \rightarrow (eau liq à 0°C) \rightarrow (glace à 0°C) \rightarrow (glace à -10°C).

qui donne : $\Delta H = (c_l - c_g) \cdot (T_e - T_0) - \Delta h_f(T_e)$

Donc :

$$S_e = \frac{(c_l - c_g) \cdot (T_e - T_0) - \Delta h_f(T_e)}{T_0}$$

Et l'on tire : $S_c = \Delta S - S_e$.

$$\text{soit : } S_c = (c_l - c_g) \cdot \ln \frac{T_e}{T_0} + \frac{-\Delta h_f(T_e)}{T_e} - \frac{(c_l - c_g) \cdot (T_e - T_0) - \Delta h_f(T_e)}{T_0} = (c_l - c_g) \cdot \left(\ln \frac{T_e}{T_0} - \frac{(T_e - T_0)}{T_0} \right) - \Delta h_f(T_e) \left(\frac{1}{T_e} - \frac{1}{T_0} \right)$$

$$\text{AN : } S_c = + 44,6 \text{ J.K}^{-1}$$

Remarque : on nomme « variation d'entropie du thermostat » l'entropie échangée par le thermostat avec le système, donc l'opposé de l'entropie échangée par le système avec le thermostat : $\Delta S_{ther} = - S_e$.

Ainsi $S_c = \Delta S + \Delta S_{ther} = \Delta S(\text{total}) > 0$.