

XVIII-1 Second Principe

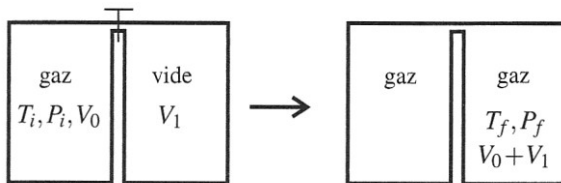
Le deuxième principe de la thermodynamique fixe une condition pour le sens d'évolution d'un système et établit une différence entre les deux types d'échange d'énergie, travail et transfert thermique. Sa formulation fait apparaître une nouvelle fonction d'état du système, l'entropie, dont la valeur, mesurable à l'échelle macroscopique, traduit le caractère désordonné de la matière à l'échelle microscopique.

I - Le deuxième principe de la thermodynamique

I-1) Transformations irréversibles et transformations réversibles

a) Détente de Joule - Gay Lussac

Un récipient calorifugé rigide et indéformable comporte deux compartiments de volumes V_0 et V_1 . Dans l'état initial, l'un contient un gaz de variables d'état $(T_i, P_i, V_i = V_0)$ et l'autre est vide. On ouvre le robinet permettant la communication entre les deux compartiments. Dans l'état d'équilibre final le gaz occupe les deux compartiments et a pour variables d'état $(T_f, P_f, V_f = V_0 + V_1)$.



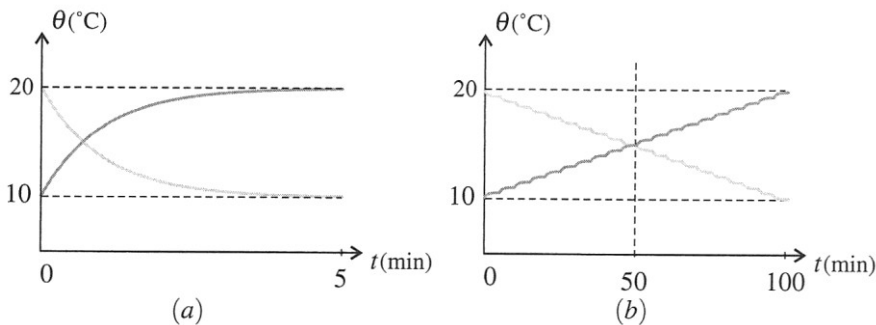
Cette transformation est un exemple de transformation irréversible. Il n'est pas possible de revenir en arrière. Pour ramener l'échantillon de gaz dans l'état initial il faut utiliser un matériel supplémentaire (compresseur).

b) Mise en contact avec un thermostat

On considère un échantillon de métal initialement à la température 10°C que l'on met en contact avec un thermostat de température égale à 20°C . La figure montre le résultat d'un calcul de simulation donnant la température θ du métal en fonction du temps (courbe gris foncé) : θ évolue de 10°C à 20°C , température imposée par le thermostat, en une durée de l'ordre de 5 minutes.

Pour ramener le métal à l'état initial on le met en contact avec un thermostat à 10°C . Le résultat de la simulation est la courbe gris clair.

Les deux transformations sont-elles inverses l'une de l'autre ? La réponse est négative : par exemple la température met moins de temps pour diminuer de 20 à 19°C dans la deuxième expérience que pour augmenter 19 à 20°C dans la première. En fait, la première transformation est irréversible : elle ne peut être décrite «à l'envers».



Évolution de la température du métal entre 10°C et 20°C : (a) transformation en une étape; (b) la transformation en 20 en étapes.

Peut-on faire évoluer le métal du même état initial vers le même état final par une transformation réversible ?

On voit sur la figure la simulation d'une expérience en 20 étapes : le métal, initialement à 10°C , est mis successivement en contact,

pendant 5 min, avec des thermostats de températures 10,5 - 11,0 - 11,5°C... qui augmentent à chaque étape de 0,5°C, jusqu' à 20°C. L'évolution de sa température est représentée en gris foncé. La courbe est constitué de 20 petites courbes analogues à la courbe en gris foncé : la température du métal atteint la température de chacun des thermostats successifs en 5 minutes (cette durée est indépendante de la différence de température initiale entre le métal et le thermostat). Comme la différence de température entre deux thermostats successifs est petite, la différence entre la température du métal et la température du thermostat reste toujours petite.

On voit aussi sur la figure l'évolution de la température du métal initialement à 20°C que l'on met en contact avec les mêmes thermostats dans l'ordre inverse (courbe en gris clair). Les courbes sont presque symétriques l'une de l'autre par rapport à la droite verticale $t=50$ min. Les deux transformations sont quasiment identiques mais de sens inverse. Ces transformations sont presque réversibles. Cependant elles prennent un temps beaucoup plus long que les transformations avec un seul thermostat.

c) Causes d'irréversibilité

Comme on l'a vu, un système initialement à l'équilibre dont on change les conditions extérieures évolue de son état d'équilibre initial i (dans lequel il ne peut plus rester) vers un état d'équilibre f . Une telle évolution est toujours irréversible.

L'irréversibilité n'est pas l'impossibilité de revenir de l'état f à l'état i , mais l'impossibilité de le faire sans changer fortement les conditions extérieures (par exemple pour la transformation précédente, il faut changer de thermostat).

Tout déséquilibre d'un système thermodynamique provoque une évolution irréversible. Ainsi, une transformation est irréversible dans les circonstances suivantes :

- Il n'y a pas équilibre mécanique : la pression n'est pas la même de part et d'autre d'une paroi mobile située à l'intérieur du système ou bien séparant le système de l'extérieur. C'est l'irréversibilité mécanique.
- Il n'y a pas équilibre thermique : la température n'est pas homogène dans le système ou la température du système est différente de la température de l'extérieur avec lequel il échange du transfert thermique. C'est l'irréversibilité thermique.
- Il n'y a pas équilibre de diffusion : la densité moléculaire est inhomogène ou un changement d'état a lieu à une température T sous une pression P telles que $P \neq P_{I \rightarrow II}(T)$ pression d'équilibre entre les deux phases concernées.

Il existe aussi des phénomènes dont la présence rend les transformations irréversibles : l'effet Joule dans une résistance électrique, les frottements à l'intérieur d'un fluide (frottements visqueux), les frottements entre un fluide et un solide ou entre deux solides.

d) Transformations réversibles

Une transformation thermodynamique d'un système est réversible si :

- les contraintes extérieures varient continûment et suffisamment lentement pour que le système soit toujours à l'équilibre;

- on peut inverser le sens de la transformation par un changement infinitésimal de ces contraintes.

La première condition définit une transformation quasistatique. Elle assure que les variables et fonctions d'état du système restent constamment définies tout au long de la transformation. **Toute transformation réversible est quasistatique, mais la réciproque n'est pas vraie.**

Une transformation réversible est nécessairement infiniment lente. C'est donc un modèle théorique de peu d'intérêt pratique a priori. Cependant, la théorie des machines thermiques (voir le chapitre suivant) montre qu'une machine fonctionnant avec des transformations réversibles a un rendement maximal. L'intérêt de ce modèle théorique est qu'il permet de savoir quelle performance maximale on peut atteindre. Pour se rapprocher de la performance maximale on cherche à réduire le plus possible les causes d'irréversibilité.

I-2) Le deuxième principe de la thermodynamique

Le deuxième principe de la thermodynamique introduit une distinction entre les transformations réversibles et les transformations irréversibles que le premier principe ne fait pas.

a) La fonction d'état entropie

Le deuxième principe de la thermodynamique suppose l'existence d'une nouvelle fonction d'état des systèmes thermodynamiques appelée entropie, fonction d'état extensive et additive.

Cette fonction est définie par le deuxième principe dont l'énoncé est donné ci-dessous et on peut lui donner une

interprétation à l'échelle microscopique qui sera commentée à la fin de ce chapitre : il s'agit d'une mesure du désordre moléculaire. L'entropie se mesure en J.K^{-1} .

b) Énoncé

Le deuxième principe s'énonce ainsi :

Lorsqu'un système Σ subit une transformation d'un état initial i à un état final f , la variation ΔS de son entropie est :

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

Dans cette formule

- $S_{\text{éch}}$ est un terme d'échange dont l'expression est :

$$S_{\text{éch}} = \int \frac{\delta Q}{T_s} = \frac{Q}{T_s} \text{ si } T_s = \text{constante}$$

où T_s est la température de la surface du système traversée par le transfert thermique.

- Le terme de création $S_{\text{créée}}$ est tel que : $S_{\text{créée}} \geq 0$,

avec :

$S_{\text{créée}} > 0$, pour une transformation irréversible,

$S_{\text{créée}} = 0$, pour une transformation réversible.

c) Cas d'un système isolé

Dans le cas d'un système isolé, système n'échangeant ni énergie ni matière avec l'extérieur, Q est nul donc le terme d'échange aussi : $S_{\text{éch}} = 0$. Par suite :

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

L'entropie S d'un système isolé ne peut que croître au cours d'une transformation.

Lors d'une évolution spontanée d'un système isolé, évolution nécessairement irréversible, son entropie croît. L'évolution s'arrête lorsque le système isolé a atteint un état dans lequel son entropie est maximale, qu'il ne peut plus quitter (car son entropie diminuerait).

L'état d'équilibre d'un système isolé est celui dans lequel son entropie est maximale.

d) Cas d'une transformation adiabatique

Dans le cas d'une transformation adiabatique, le transfert thermique reçu est nul donc l'entropie échangée aussi : $S_{\text{éch}} = 0$. Par suite, $\Delta S = S_{\text{créée}} > 0$ donc :

- $\Delta S > 0$ si la transformation est irréversible
- et $\Delta S = 0$ si la transformation est réversible.

L'entropie d'un système augmente au cours d'une transformation adiabatique et irréversible.

L'entropie d'un système ne varie pas au cours d'une transformation adiabatique et réversible. **Une transformation adiabatique et réversible est une transformation isentropique.**

II - Entropie d'un échantillon de corps pur

On va donner les expressions de la fonction d'état entropie pour un échantillon de corps pur. Ces expressions seront systématiquement fournies au candidat si elles sont nécessaires lors des épreuves des concours. Toutefois les résultats encadrés en gris sont à connaître par cœur ou à savoir retrouver seul.

En utilisant l'extensivité et l'additivité de l'entropie, on peut calculer à partir de ces expressions l'entropie de systèmes plus compliqués.

II-1) Entropie d'un gaz parfait

a) Entropies molaire et massique

On considère un échantillon de gaz parfait de taille donnée par sa quantité de matière n ou sa masse m . Ce gaz parfait a un rapport des capacités thermiques molaires à pression constante et à volume constant γ supposé indépendant de la température. L'état du système est déterminé par les trois variables d'état (T, P, V) liées par l'équation d'état $PV = nRT$. L'entropie du système dans l'état (T, P, V) est, par extensivité :

$$S = n S_m(T, P) = m s(T, P)$$

Les entropies molaire et massique sont des grandeurs intensives qui se mesurent respectivement en $JK^{-1}mol^{-1}$ ou $JK^{-1}kg^{-1}$

Leurs expressions en fonction des variables intensives (T, P) :

$$S_m = C_{vm} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - R \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) + S_{m0}$$

Et :

$$s = c_v \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - \frac{R}{M} \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) + s_0$$

T_0 et P_0 sont une température et une pression de référence et S_{mo} l'entropie molaire dans l'état (T_0, P_0) .

b) Entropie d'un échantillon de gaz parfait

En utilisant ce qui précède et l'équation d'état $PV = nRT$ des gaz parfaits, on peut exprimer l'entropie de l'échantillon de gaz :

- En fonction des variables d'état (T, P) :

$$S = \frac{nR\gamma}{\gamma - 1} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - nR \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) + S_0 \quad (1)$$

- En fonction des variables d'état (T, V) :

$$\text{On a : } \frac{p}{p_0} = \frac{T}{T_0} * \frac{V_0}{V}$$

Donc :

$$\begin{aligned} S &= \frac{nR\gamma}{\gamma - 1} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - nR \ln\left(\frac{T}{T_0} * \frac{V_0}{V}\right) + S_0 \\ &= n \left(\frac{R\gamma}{\gamma - 1} - R \right) \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - nR \ln\left(\frac{V_0}{V}\right) + S_0 \\ &= n \left(\frac{R}{\gamma - 1} \right) \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + nR \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) + S_0 \quad (2) \\ &\Rightarrow S = C_p \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + nR \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) + S_0 \end{aligned}$$

- En fonction des variables d'état (P, V) :

De même on démontre :

$$\begin{aligned} S &= \frac{nR}{\gamma - 1} \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) + \frac{nR\gamma}{\gamma - 1} \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) + S_0 \quad (3) \\ &= C_v \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) + C_p \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) + S_0 \end{aligned}$$

Sur toutes ces formules on voit que l'entropie augmente avec la température et le volume, ce qui se comprend intuitivement : si la température augmente la vitesse d'agitation thermique augmente donc le désordre moléculaire augmente. Si le volume accessible aux molécules augmente le désordre moléculaire augmente aussi.

En revanche, on ne peut rien dire a priori sur l'influence de la pression : d'après la formule (3) l'entropie augmente avec la pression quand on maintient le volume constant et d'après la formule (1) elle diminue avec la pression quand on maintient la température constante.

c) Loi de Laplace

La loi de Laplace est une relation vérifiée par des variables d'état d'un gaz parfait au cours d'une transformation adiabatique et réversible.

On a vu plus haut qu'une transformation adiabatique ($Q = 0$ donc $S_{\text{éch}} = 0$) et réversible ($S_{\text{créée}} = 0$) est une transformation isentropique tel que $\Delta S = 0$.

Si la transformation est réversible, le système est à chaque instant très proche d'un état d'équilibre, de sorte que ses variables d'état et ses fonctions d'état restent constamment définies. Ainsi, on peut dire que tout au long de la transformation adiabatique et réversible, l'entropie est définie et garde une valeur constante.

Dans le cas d'un gaz parfait, on en déduit, en utilisant la relation (3) que :

$$\begin{aligned} S &= \frac{nR}{\gamma - 1} \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) + \frac{nR\gamma}{\gamma - 1} \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) + S_0 \\ &= \frac{nR}{\gamma - 1} \ln\left(\frac{p_i}{p_0}\right) + \frac{nR\gamma}{\gamma - 1} \ln\left(\frac{V_i}{V_0}\right) + S_0 \end{aligned}$$

$$\Leftrightarrow \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) + \gamma \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) = \ln\left(\frac{p_i}{p_0}\right) + \gamma \ln\left(\frac{V_i}{V_0}\right)$$

$$\Leftrightarrow \ln(pV^\gamma) = \ln(p_i V_i^\gamma)$$

$$\Leftrightarrow pV^\gamma = \text{cste}$$

De même avec les autres relations on obtient les trois lois de Laplace :

$$pV^\gamma = \text{cste}$$

$$TV^{\gamma-1} = \text{cste}$$

$$T^\gamma p^{1-\gamma} = \text{cste}$$

Si un gaz parfait, dont le rapport des capacités thermiques à pression et volume constants γ ne dépend pas de T, subit une transformation adiabatique et réversible ou bien isentropique, ses variables d'état vérifient :

$$pV^\gamma = \text{cste}$$

$$TV^{\gamma-1} = \text{cste}$$

$$T^\gamma p^{1-\gamma} = \text{cste}$$

La loi de Laplace, lorsqu'elle s'applique, peut être mise à profit pour trouver les variables d'état dans l'état final.

Elle permet aussi de tracer le chemin suivi par le système dans le diagramme de Clapeyron (P, V) pour une transformation adiabatique et réversible. La courbe correspondant est appelée courbe adiabatique (le mot courbe est souvent sous-entendu et on dit « une adiabatique »). Elle a une équation de la forme : $PV^\gamma = \text{constante}$.

Il faut savoir distinguer, dans le diagramme de Clapeyron, une courbe adiabatique d'une courbe isotherme (souvent appelée simplement « isotherme ») dont l'équation est, d'après la loi des gaz parfaits, de la forme : $PV = \text{constante}$. Les deux courbes sont des courbes

décroissantes (P diminue si V augmente) mais lorsqu'elles se coupent en un point la pente de la courbe adiabatique est plus forte en valeur absolue que la pente de la courbe isotherme. En effet, si une adiabatique coupe une isotherme au point (P_0, V_0) :

- Pour la courbe isotherme dont l'équation est $PV = P_0V_0$

La pente au point (P_0, V_0) est :

$$\left. \frac{\partial p}{\partial v} \right|_{T,0} = -\frac{p_0 V_0}{V_0^2} = -\frac{p_0}{V_0}$$

- Pour la courbe adiabatique dont l'équation est $PV^\gamma = P_0V_0^\gamma$

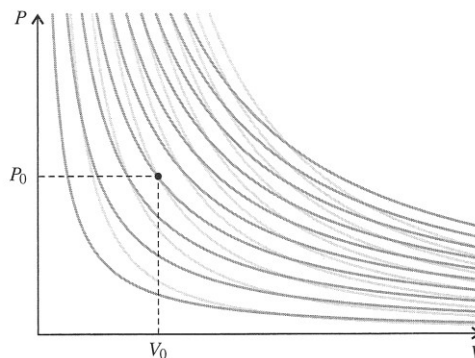
La pente au point (P_0, V_0) est :

$$\left. \frac{\partial p}{\partial v} \right|_{S,0} = -\gamma \frac{p_0 V_0^\gamma}{V_0^{\gamma+1}} = -\gamma \frac{p_0}{V_0}$$

Donc :

$$\left. \frac{\partial p}{\partial v} \right|_S = \gamma \left. \frac{\partial p}{\partial v} \right|_T$$

La pente de la courbe adiabatique est plus importante puisque $\gamma > 1$.



II-2) Entropie d'une phase condensée indilatable et incompressible

Par extensivité, l'entropie d'un échantillon d'une phase condensée de quantité de matière n et de masse m est :

$$S = n S_m(T) = m s(T)$$

où $S_m(T)$ est l'entropie molaire et $s(T)$ l'entropie massique à la température T de l'échantillon.

L'entropie molaire et l'entropie massique d'une phase condensée et indilatable ne dépendent que de sa température (elles ne dépendent pas de la pression) et s'écrivent :

$$S_m(T) = C_m \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + S_{m,0} \text{ ou } s(T) = c \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + s_0$$

$$\Rightarrow \Delta s = c \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right)$$

II-3) Entropie d'un système diphasé

a) Expression de l'entropie

On considère un échantillon d'un corps pur sous deux phases I et II, de masse m et quantité de matière n . On appelle x_{II} la fraction molaire (et massique) de la phase II dans le système. Par additivité de l'entropie on a, comme au paragraphe précédent :

$$S_m = x_I S_{mI} + x_{II} S_{mII} \text{ ou } s = x_I s_I + x_{II} s_{II}$$

$$S = n(S_{mI} + x_{II}(S_{mII} - S_{mI})) \text{ ou } S = m(s_I + x_{II}(s_{II} - s_I))$$

b) Entropies de changement d'état

On appelle entropie molaire de changement d'état $\Delta_{I \rightarrow II} S_m$ la variation d'entropie au cours de la transformation d'une mole de corps pur de l'état I à l'état II en un point du plan (P, T) où les phases I et II coexistent, soit :

$$\Delta_{I \rightarrow II} S_m = S_{mII} - S_{mI} \text{ où } \Delta_{I \rightarrow II} S_m \text{ s'exprime en } JK^{-1}mol^{-1}$$

On appelle entropie massique de changement d'état $\Delta_{I \rightarrow II} s$ la variation d'entropie au cours de la transformation d'un kilogramme de corps pur de l'état I à l'état II en un point du plan (P, T) où les phases I et II coexistent, soit :

$$\Delta_{I \rightarrow II} s = s_{II} - s_I \text{ où } \Delta_{I \rightarrow II} s \text{ s'exprime en } JK^{-1}kg^{-1}$$

Les entropies molaire et massique de changement d'état ne dépendent que de la température T puisque la pression est imposée par la condition d'équilibre de diffusion, nécessaire à la coexistence, à l'équilibre, des phases I et II.

L'entropie d'un échantillon de corps pur diphasé, comportant les phases I et II, peut se mettre sous les formes suivantes :

$$S = n(S_{mI} + x_{II}\Delta_{I \rightarrow II} S_m) \text{ ou } S = m(s_I + x_{II}\Delta_{I \rightarrow II} s)$$

c) Variation d'entropie au cours d'un changement d'état isotherme et isobare

On considère une transformation d'un échantillon de corps pur de masse totale m passant d'un état d'équilibre initial où il se trouve dans les phases I et II et décrit par les variables d'état $(T_o, P_o, x_{II,i})$, à un état d'équilibre final du même type décrit par les variables $(T_o, P_o, x_{II,F})$.

La variation d'entropie est :

$$\Delta S = n(x_{II,F} - x_{II,I})\Delta_{I \rightarrow II} S_m$$

$$\text{ou } \Delta S = m(x_{II,F} - x_{II,I})\Delta_{I \rightarrow II} s$$

d) Lien entre l'enthalpie et l'entropie de changement d'état

Si on réalise la transformation en mettant en contact le système avec un milieu extérieur de même température T_0 et de même pression P_0 que lui, la transformation est réversible puisqu'il y a équilibre thermique, mécanique, et équilibre de diffusion.

Cette transformation est aussi isobare et isotherme.

D'après le deuxième principe, $S_{\text{créée}} = 0$, $\Delta S = S_{\text{éch}} = \frac{Q}{T_0}$

où Q est le transfert thermique reçu par le système.

La transformation étant isobare, le transfert thermique reçu par le système est :

$$Q = \Delta H = m(x_{II,F} - x_{I,F})\Delta_{I \rightarrow II}h$$

$$\Rightarrow \Delta S = \frac{m(x_{II,F} - x_{I,F})\Delta_{I \rightarrow II}h}{T_0} \Rightarrow \Delta_{I \rightarrow II}S = \frac{\Delta_{I \rightarrow II}h}{T_0}$$

L'enthalpie de changement d'état et l'entropie de changement d'état, massiques ou molaires, à la température T sont liées par la relation :

$$\Delta_{I \rightarrow II}S = \frac{\Delta_{I \rightarrow II}h}{T_0} \text{ ou } \Delta_{I \rightarrow II}S_m = \frac{\Delta_{I \rightarrow II}H_m}{T_0}$$

III - Exemples de bilans d'entropie

III-1) Méthode générale

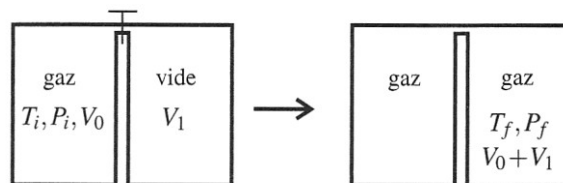
Faire le bilan d'entropie pour une transformation donnée d'un système E consiste à :

- Exprimer ou calculer la variation d'entropie ΔS du système,
- Exprimer ou calculer l'entropie échangée $S_{\text{éch}}$,
- En déduire l'entropie créée $S_{\text{créée}}$.

On peut ensuite conclure sur le caractère réversible ou irréversible de la transformation et analyser les causes de l'irréversibilité éventuelle.

III-2) Détente de Joule-Gay Lussac

On prend pour système le gaz que l'on suppose parfait, et de rapport des capacités thermiques γ indépendant de la température. On note n la quantité de gaz.



On fait l'hypothèse que la transformation est adiabatique (elle est rapide et le récipient est calorifugé). Le premier principe donne donc un renseignement sur l'état final. Il s'écrit :

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

On a $\Delta E_c = 0$ car le système est, à l'échelle macroscopique, au repos dans l'état initial et dans l'état final. De plus $W = 0$ parce que les parois sont indéformables, et $Q = 0$ par hypothèse. Ainsi : $\Delta U = 0$

Or, d'après la première loi de Joule, U ne dépend que de T donc si U ne varie pas, T ne varie pas non plus. Ainsi :

$$T_f = T_i$$

Pour calculer ΔS on utilise l'expression :

$$S = n \left(\frac{R}{\gamma - 1} \right) \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + nR \ln \left(\frac{V}{V_0} \right) + S_0$$

$$\Rightarrow \Delta S = n \left(\frac{R}{\gamma - 1} \right) \ln \left(\frac{T_F}{T_I} \right) + nR \ln \left(\frac{V_F}{V_I} \right) = nR \ln \left(\frac{V_F}{V_I} \right)$$

$$\Rightarrow \Delta S = nR \ln \left(1 + \frac{V_I}{V_0} \right)$$

Comme la transformation est adiabatique, l'entropie échangée est nulle et :

$$S_{\text{créée}} = \Delta S = nR \ln \left(1 + \frac{V_I}{V_0} \right) > 0$$

Elle est strictement positive. Comme dit plus haut, la transformation est irréversible. L'irréversibilité est due au déséquilibre mécanique.

Numériquement, pour $n = 1$ mol et $V_1 = V_0$:

$$\Delta S = S_{\text{créée}} = nR \ln \left(1 + \frac{V_I}{V_0} \right) = 5,76 \text{ JK}^{-1}$$

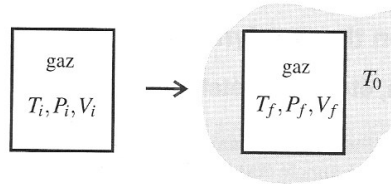
III-3) Mise en contact avec un thermostat

Un échantillon de gaz de température initiale T_i est mis en contact avec un thermostat de température T_0 . Dans l'état final le gaz est à la température T_0 du thermostat. On envisage soit une évolution isochore, soit une évolution isobare. On suppose le gaz parfait et de rapport des capacités thermiques γ indépendant de la température.

a) Cas isochore

○ 1 Thermostat

On note n la quantité de matière de l'échantillon.



On prend pour système le gaz et les parois du récipient qui le contient. On supposera que ces parois ont une capacité thermique négligeable devant celle du gaz, ce qui permet d'assimiler les variations d'énergie interne et d'entropie du système aux variations de ces fonctions pour le gaz seulement.

On peut exprimer la variation d'entropie du gaz entre l'état initial et l'état final en utilisant la formule précédente.

$$\Rightarrow \Delta S = n \left(\frac{R}{\gamma - 1} \right) \ln \left(\frac{T_F}{T_I} \right) + nR \ln \left(\frac{V_F}{V_I} \right) = n \left(\frac{R}{\gamma - 1} \right) \ln \left(\frac{T_0}{T_I} \right)$$

Pour exprimer l'entropie échangée, on a besoin du transfert thermique que l'on obtient par application du premier principe avec $Q_v = \Delta U = C_v(T_F - T_I) = C_v(T_0 - T_I)$

Par ailleurs la surface du système traversée par le transfert thermique est au contact du thermostat donc à la température T_0 (ceci n'aurait pas été exact si on n'avait pas mis les parois à l'intérieur du système). Ainsi :

$$S_{ech} = \frac{Q}{T_0} = C_v \left(1 - \frac{T_I}{T_0} \right)$$

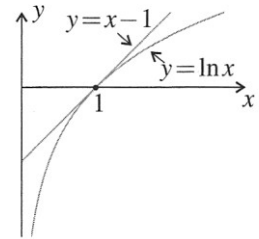
$$\begin{aligned}\Rightarrow S_{cr\u00e9\u00e9e} &= \Delta S - S_{ech} = C_v \left(\frac{T_I}{T_0} - 1 - \ln\left(\frac{T_I}{T_0}\right) \right) \\ &= C_v(x - 1 + \ln(x))\end{aligned}$$

Num\u00e9riquement : pour $n = 1$ mol, $\gamma = 1,4$, $T_i = 293$ K et $T_f = 373$ K on a :

$$C_v = 20,8 \text{ J K}^{-1}, \Delta S = 5,0 \text{ J K}^{-1}, S_{ech} = 0,48 \text{ J K}^{-1} \text{ et } S_{cr\u00e9\u00e9e} = 4,5 \text{ J K}^{-1}$$

L'entropie cr\u00e9\u00e9e ne peut \u00eatre que positive ou nulle. C'est bien le cas quelles que soient les temp\u00e9ratures; parce que, pour tout r\u00e9el x , on a $x - 1 \geq \ln x$. Pour T_i diff\u00e9rent de T_0 , $S_{cr\u00e9\u00e9e} > 0$ donc la transformation est irr\u00e9versible.

L'irr\u00e9versibilit\u00e9 est due au d\u00e9s\u00e9quilibre thermique entre le syst\u00e8me et le thermostat.



Il est int\u00e9ressant de regarder le comportement de $S_{cr\u00e9\u00e9e}$ lorsque la temp\u00e9rature initiale du syst\u00e8me est tr\u00e8s proche de la temp\u00e9rature du thermostat. On pose alors : $T_i = T_0(1 \pm \varepsilon)$ et il vient :

$$S_{cr\u00e9\u00e9e} = C_v(\varepsilon - \ln(1 + \varepsilon)) \sim \frac{C_v \varepsilon^2}{2}$$

Cette formule montre bien que $S_{cr\u00e9\u00e9e} > 0$ pour ε diff\u00e9rent de 0. De plus, elle montre que le terme de cr\u00e9ation est du deuxi\u00e8me ordre en ε , alors que le transfert thermique, $Q = -C_v T_0 \varepsilon$, est du premier ordre.

○ N Thermostats

On revient au cas où T_i n'est pas proche de T_0 . On peut porter le système à la température T_0 de manière quasiment réversible, en le mettant en contact successivement avec N thermostats de températures :

$$\begin{aligned} T_1 &= T_i + \frac{T_0 - T_i}{N}, \dots, T_{N-1} = T_i + (N-1) \frac{T_0 - T_i}{N} \\ &= T_{N-2} + \frac{T_0 - T_i}{N}, T_N = T_0 \end{aligned}$$

On divise ainsi par N l'écart de température entre le système et le thermostat avec lequel il est mis en contact et par N^2 la création d'entropie à chaque étape (pour N grand).

$$\begin{aligned} S_{\text{créée}} &= \sum_i C_v \left(\frac{T_i}{T_{i-1}} - 1 - \ln \left(\frac{T_i}{T_{i-1}} \right) \right) \text{ où } \frac{T_i}{T_{i-1}} = 1 + \frac{\Delta T}{T_{i-1}} \\ &= \sum_i C_v \left(\frac{\Delta T}{T_{i-1}} - \ln \left(1 + \frac{\Delta T}{T_{i-1}} \right) \right) = \sum_i C_v \left(\frac{\Delta T}{T_{i-1}} \right)^2 \\ &= \sum_i C_v \left(\frac{\Delta T}{T_{i-1}} \right)^2 = C_v \left(\frac{T_0 - T_i}{NT_{i-1}} \right)^2 \end{aligned}$$

Comme il y a N étapes, la création d'entropie globale tend vers 0 quand N tend vers l'infini. Pour N grand la transformation est quasiment réversible.

b) Cas isobare

Ce cas est tout à fait analogue au cas précédent. On prend pour système le gaz et les parois du récipient qui le contient. On suppose que ces parois ont une capacité thermique négligeable devant celle du gaz, ce qui permet d'assimiler les variations d'enthalpie et d'entropie du système aux variations de ces fonctions pour le gaz seulement.

On peut exprimer la variation d'entropie du gaz entre l'état initial et l'état final en utilisant la formule :

$$S = \frac{nR\gamma}{\gamma - 1} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - nR \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) + S_0$$

$$\Rightarrow \Delta S = \frac{nR\gamma}{\gamma - 1} \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) - nR \ln\left(\frac{p_f}{p_i}\right) = \frac{nR\gamma}{\gamma - 1} \ln\left(\frac{T_0}{T_i}\right)$$

$$= C_p \ln\left(\frac{T_0}{T_i}\right)$$

Pour exprimer l'entropie échangée, on a besoin du transfert thermique que l'on obtient par le premier principe pour une transformation isobare :

$$Q_p = \Delta H = C_p(T_f - T_i) = C_p(T_0 - T_i)$$

$$\Rightarrow S_{ech} = \frac{Q}{T_0} = C_p \left(1 - \frac{T_i}{T_0}\right)$$

$$\Rightarrow S_{créée} = \Delta S - S_{ech} = C_p \left(\frac{T_i}{T_0} - 1 - \ln\left(\frac{T_i}{T_0}\right)\right)$$

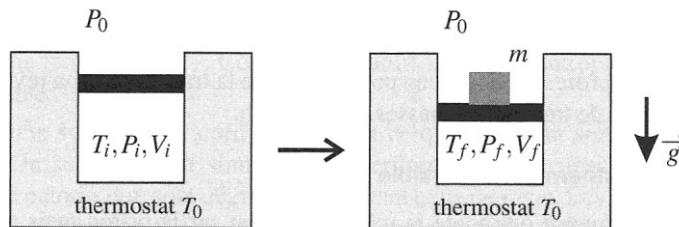
$$= C_p(x - 1 - \ln x)$$

La conclusion est la même : la transformation est irréversible si T_i est différent de T_0 à cause du déséquilibre thermique entre le thermostat et le système. On a une transformation réversible si on utilise un grand nombre de thermostats successifs dont les températures sont réparties entre T_i et T_0 .

III-4) Compression d'un gaz parfait

a) Compression monotherme et irréversible

Un gaz, supposé parfait et de rapport des capacités thermiques γ indépendant de la température, est contenu dans un récipient maintenu à la température T_0 fermé par un piston adiabatique (c'est-à-dire qui ne laisse pas passer le transfert thermique), de surface S et de masse négligeable.



Dans l'état initial il y a équilibre, les paramètres d'état du gaz sont (T_i, p_i, V_i) . On rompt cet équilibre en posant une masse m sur le piston. Le système évolue vers un nouvel état d'équilibre (P_f, V_f, T_f) .

On prend pour système le gaz et le piston. On appelle n la quantité de gaz. La transformation est monotherme car le gaz ne reçoit de transfert thermique que du thermostat de température T_0 . Elle n'est pas isotherme car elle est brutale et que la température du gaz n'est pas toujours définie.

On doit préciser les états initial et final du système. Dans l'état initial, comme dans l'état final, la condition d'équilibre thermique impose : $T_i = T_0$ et $T_f = T_0$.

La condition d'équilibre mécanique du piston s'écrit :

- dans l'état initial : $P_i = P_0$;
- dans l'état final : $P_f = P_0 + mg/S$

Enfin l'équation d'état du gaz parfait donne :

$$V_i = \frac{nRT_0}{p_0} \text{ et } V_f = \frac{nRT_0}{p_0 + mg/S}$$

La variation d'entropie du gaz peut être calculé à partir de :

$$\begin{aligned} S &= \frac{nR\gamma}{\gamma - 1} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - nR \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) + S_0 \\ \Rightarrow \Delta S &= \frac{nR\gamma}{\gamma - 1} \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) - nR \ln\left(\frac{p_f}{p_i}\right) = -nR \ln\left(\frac{p_f}{p_i}\right) \\ &= -nR \ln\left(1 + \frac{mg}{P_0 S}\right) \end{aligned}$$

Le transfert thermique s'obtient par application du premier principe, avec ici :

$\Delta U = 0$ car $T_f = T_i$ donc $Q = -W$.

Pour calculer le travail on peut remarquer que le poids de la surcharge correspond à un supplément de pression mg/S sur le piston. La transformation est donc monobare avec $P_{\text{ext}} = P_0 + mg/S$ et le travail donné par :

$$\begin{aligned} Q = -W &= \left(p_0 + \frac{mg}{S}\right) (V_f - V_i) \\ &= \left(p_0 + \frac{mg}{S}\right) nRT_0 \left(\frac{1}{P_0 + \frac{mg}{S}} - \frac{1}{P_0}\right) \\ &= -\frac{nRT_0 mg}{P_0 S} \end{aligned}$$

On en déduit l'entropie échangée $S_{\text{éch}} = Q/T_0$, puisque la surface du système à travers laquelle le transfert thermique passe est à la température T_0 , soit :

$$S_{\text{ech}} = -\frac{nRmg}{P_0 S}$$

Finalement, on obtient l'entropie créée en appliquant le deuxième principe :

$$S_{créée} = \Delta S - S_{ech} = nR \left(\frac{mg}{P_0 S} - \ln \left(1 + \frac{mg}{P_0 S} \right) \right) > 0$$

$$\Leftrightarrow S_{créée} = \Delta S - S_{ech} = nR(x - 1 - \ln(x))$$

$$\text{où } x = 1 + \frac{mg}{P_0 S}$$

$S_{créée} > 0$ quelle que soit la valeur non nulle de m , d'après l'inégalité $x - 1 > \ln x$. La transformation est donc irréversible.

L'irréversibilité est due au déséquilibre mécanique du piston.

Avec $n = 1$ mol, $S = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2$, $m = 10$ kg, $g = 9,8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$ et $P_0 = 1,0 \cdot 10^5$ Pa, on calcule :

$$\Delta S = -7,8 \cdot 10^{-1} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}, S_{ech} = -8,1 \cdot 10^{-1} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ et } S_{créée} = 3,7 \cdot 10^{-2} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Si la masse ajoutée est faible, plus précisément si $\frac{mg}{P_0 S} = \varepsilon < 1$, on a comme plus haut :

$$\Leftrightarrow S_{créée} = \frac{nR\varepsilon^2}{2} = \frac{nR \left(\frac{mg}{P_0 S} \right)^2}{2}$$

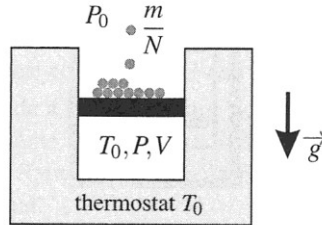
qui est du deuxième ordre. On doit donc pouvoir rendre la transformation réversible en ajoutant progressivement de très petites masses sur le piston.

b) Compression isotherme et réversible

Dans une autre expérience on ajoute la même masse m sur le piston mais en N étapes, en ajoutant la masse m/N à chaque fois. On peut par exemple poser des petites billes une à une ou verser du sable très lentement.

Comme on ajoute une très faible masse à chaque fois, le piston est toujours quasiment à l'équilibre, donc la transformation est mécaniquement réversible.

Elle est aussi isotherme car le gaz, très peu perturbé à chaque étape, garde une température définie et toujours égale à T_0 .



On va faire le bilan d'entropie de cette transformation. L'état initial et l'état final sont les mêmes qu'au paragraphe précédent donc la variation d'entropie aussi.

Pour calculer le travail on peut appliquer la formule valable pour une transformation isotherme d'un gaz parfait :

$$W_{rev} = nRT_0 \ln \left(\frac{p_f}{p_i} \right) = nRT_0 \ln \left(1 + \frac{mg}{p_0 S} \right) = -Q$$

D'où :

$$S_{ech} = \frac{Q}{T_0} = -nR \ln \left(1 + \frac{mg}{p_0 S} \right) = \Delta S \Rightarrow S_{créée} = 0$$

La transformation est réversible.

III-5) Effet Joule

On place une masse m d'eau liquide dans un calorimètre (dont on négligera la valeur en eau μ devant m) supposé parfaitement isolé. On plonge dans cette eau une résistance électrique R . Dans l'état initial l'eau est à la température T_i .

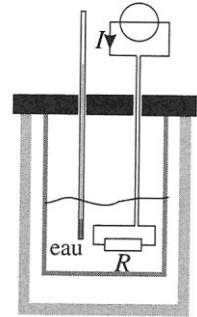
On fait passer un courant d'intensité I pendant une durée τ dans la résistance. Dans l'état final l'eau a une température T_f . Comment s'établit le bilan d'entropie ? La transformation est-elle réversible ?

On prend comme système le calorimètre et tout ce qu'il contient soit la masse m d'eau et la résistance. On suppose pour simplifier les écritures que les capacités thermiques de la résistance et du calorimètre sont négligeables devant celle de l'eau. Les variations d'enthalpie et d'entropie du système sont donc pratiquement égales à celles de l'eau seule.

Quel est l'état final de l'eau ? On va le déterminer en appliquant le premier principe sous la forme :

$$\Delta H + \Delta E_c = W_{\text{autre}} + Q$$

puisque la transformation est monobare, avec $\Delta E_c = 0$.



$\Delta H = mc_{\text{eau}}(T_f - T_i)$ en notant c_{eau} la capacité thermique de l'eau.

Le travail des forces autres que la pression est le travail électrique fourni par le générateur : $W_{\text{autre}} = RI^2\tau$.

Enfin, le transfert thermique Q est nul si le calorimètre est très bien isolé thermiquement. Ainsi, le premier principe s'écrit :

$$mc_{\text{eau}}(T_f - T_i) = RI^2\tau \Rightarrow \frac{T_f}{T_i} = 1 + \frac{RI^2\tau}{mc_{\text{eau}}T_i}$$

La variation d'entropie de l'eau se calcule en utilisant l'expression de l'entropie d'une phase condensée :

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

L'entropie échangée est nulle puisqu'il n'y a pas de transfert thermique. Il vient finalement :

$$S_{\text{créée}} = \Delta S = m c_{\text{eau}} \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) = m c_{\text{eau}} \ln \left(\frac{RI^2 \tau}{m c_{\text{eau}} T_i} \right)$$

L'entropie créée est strictement positive, la transformation est donc irréversible. L'irréversibilité est due à l'effet Joule.