Thermodynamique

CHAPITRE 4

Deuxième et troisième principe de la thermodynamique.

Dr N'CHO Janvier Sylvestre

Introduction (1)

Le deuxième principe de la thermodynamique va compléter le premier principe. En effet, ce dernier ne nous dit rien **du « sens » d'évolution spontané** des phénomènes thermodynamiques (et de tout phénomène physico-chimique en général). Nous savons, par l'expérience quotidienne, que les transformations se déroulent spontanément dans un sens et pas dans l'autre, **les transformations réelles sont dites irréversibles**. L'exemple ci-dessous, que chacun à expérimenté, montre le désordre qui augmente naturellement dans une chambre si rien n'est fait !

Introduction (2)

Figure 3-4 **La tendance spontanée au désordre est une expérience quotidienne. Le rétablissement de l'ordre ne survient pas, toutefois, spontanément** Renverser la tendance naturelle au désordre demande un effort conscient et un apport d'énergie. En fait, la seconde loi de la thermodynamique nous apprend que la chaleur dissipée dans l'environnement par l'intervention humaine nécessaire pour ranger cette pièce fera plus que compenser l'énergie utilisée à cette activité.

Introduction (3)

Autre exemple, la chaleur s'écoule spontanément des corps chauds vers les corps froids, la chaleur ne retourne pas spontanément du corps froid vers le corps chaud (on peut forcer la nature à réaliser cela mais de façon non spontanée, il faut fournir du travail, c'est le principe d'un réfrigérateur, voir chapitre sur les machines thermiques).

Le second principe va aussi nous permettre de déterminer les performances théoriques optimales que peuvent atteindre toutes les machines thermiques (quelle que la soit la technologie utilisée, ce qui fait toute la puissance du second principe).

Introduction (4)

Il faut noter que la thermodynamique s'est développée au XIX siècle pendant la révolution industrielle parallèlement au développement des machines thermiques (machine à vapeur…). C'est en voulant optimiser les performances de ces machines que les ingénieurs et les scientifiques ont établi les principes fondamentaux de la thermodynamique.

Le deuxième principe introduit une nouvelle fonction d'état **l'entropie** notée S . Contrairement à l'énergie, **l'entropie n'est pas une grandeur conservative** ; l'entropie d'un système isolé ne peut que croître, l'énergie d'un système isolé reste constante.

Introduction (5)

C'est pourquoi on relie souvent l'entropie à la « flèche du temps » qui impose aux phénomènes physiques d'être temporellement orientés du passé vers le futur, c'est-à-dire d'être irréversibles. Les figures ci-dessous illustrent les propos précédents.

FIGURE 6–1
A cup of hot coffee does not get hotter in a cooler room.

FIGURE 6–2
Transferring heat to a wire will not generate electricity.

FIGURE 6–4
Processes occur in a certain direction, and not in the reverse direction.

Introduction (6)

Le concept d'énergie nous est familier contrairement à celui d'entropie. On peut dire que l'entropie caractérise **le désordre d'un système à l'échelle moléculaire** ou plus précisément que l'entropie caractérise le manque d'information sur ce système. Une compréhension profonde de l'entropie nécessite l'étude de la physique statistique (domaine passionnant de la physique), qu'on étudiera en MP.

FIGURE 13.8 A perfect crystal at 0 K is the basis for defining absolute entropy. (a) In a perfect crystal at absolute zero, all the atoms or molecules are arranged perfectly in their sites within the lattice and $S = 0$. (b) If a crystal has any defects, even at absolute zero, $S > 0$. Here the defects are empty sites. (c) As the temperature increases above absolute zero, the particles in the crystal develop vibrational motion, so entropy increases.

Entropie croissante

Introduction (6)

Figure 3-5 **Les cellules vivantes ne sont pas un défi à la seconde loi de la thermodynamique.** Sur le diagramme de gauche, les molécules de la cellule et du reste de l'univers (l'environnement) sont représentées dans le désordre. Sur le diagramme de droite, la cellule a tiré de l'énergie de sa nourriture et libéré de la chaleur en accomplissant la réaction qui lui permet de ranger les molécules qu'elle contient. Comme la chaleur augmente le désordre de l'environnement autour de la cellule (représenté par les flèches brisées et les molécules déformées, signes de vibrations et rotations moléculaires accrues), la deuxième loi de la thermodynamique, qui dit que la quantité de désordre de l'univers doit toujours augmenter, est respectée même quand la cellule grandit et se multiplie.

Le 1er principe est à compléter (1)

Nous allons regarder la chute d'une balle d'une hauteur h

L'énergie potentielle initiale de la balle va être progressivement transformée, au cours des rebonds successifs, en énergie interne de la balle et du sol, ce qui se traduit ici par une élévation de la température de la balle et du sol.

Le 1er principe est à compléter (2)

Nous allons appliquer le premier principe de la thermodynamique au système {sol + balle} , nous négligeons la présence de l'air. On obtient :

$$\Delta U + \Delta E_m = 0 \text{ car } Q = 0 \text{ et } W = 0 \Longrightarrow U_2 - U_1 + E_{m2} - E_{m1} = 0$$

$$\Longrightarrow U_2 - U_1 + E_{m2} - E_{m1} = U_2 - U_1 - mgh = 0$$

$$\Delta E_c = 0 \text{ et } \Delta E_p = -mgh$$

<u>Bilan de l'état 1 à l'état 2</u> $(t_1 \rightarrow t_2)$

$$(U_2 - U_1) - mgh = 0$$

<u>Bilan de l'état 2 à l'état 1</u> $(t_2 \rightarrow t_1)$

$$(U_1 - U_2) + mgh = 0$$

Le 1er principe est à compléter (3)

Ainsi le 1er principe est satisfait pour l'évolution réellement observée, de l'état 1 vers l'état 2, mais aussi pour l'évolution fictive, de l'état 2 vers l'état 1.

Il apparaît donc qu'à ce stade, **la thermodynamique est incomplète.** Le 1er principe ne rend pas compte de l'impossibilité de renverser le cours du temps pour une évolution réellement observée. Il est donc nécessaire d'introduire le deuxième principe.

La fonction entropie et l'énoncé du deuxième principe

Transformation réversible et irréversible (1)

Une transformation est **réversible** s'il est possible de ramener exactement dans son état initial à la fois le système et le milieu extérieur (l'environnement). Dans le cas contraire, la transformation est **irréversible**.

Un système qui évolue de façon irréversible peut très bien être ramené dans son état initial **mais dans ce cas le milieu extérieur ne peut pas retourner dans son état initial**. Quand on recharge une batterie, on la ramène dans son état initial mais pas le milieu extérieur. **En réalité, aucune transformation n'est réversible.**

Transformation réversible et irréversible (2)

Il existe toujours des « sources » d'irréversibilité comme (liste non exhaustive):

- Les phénomènes de diffusion: Diffusion de chaleur entre deux corps de températures différentes, diffusion de particules entre deux milieux de concentration différente etc…
- Les réactions chimiques spontanées.
- Les frottements solides et fluides.
- Le passage d'un courant électrique à travers une résistance.
- L'aimantation avec hystérésis d'un milieu ferromagnétique.
- Les déformations plastiques dans un solide.

Enoncé du 2nd principe (1)

Il existe plusieurs énoncés équivalents du second principe en particulier les énoncés historiques de Carnot (1824), de Clausius (1850), de Thomson (Lord Kelvin) (1852), nous allons en reparler. Nous allons commencer par l'énoncé moderne du prix Nobel de chimie belge Prigogine (1950) qui repose sur un bilan d'entropie.

Soit Σ un **système fermé**. On postule l'existence d'une **fonction d'état extensive l'entropie** S telle qu'au cours d'une transformation entre deux états d'équilibre, la variation d'entropie ΔS du système s'écrit:

$$\begin{cases} \Delta S\left(\mathrm{J.K^{-1}}\right) = \underbrace{S_{\text{échange}}}_{\text{ENTROPIE D'ECHANGE AVEC L'EXTERIEUR}} + \underbrace{S_{\text{créée}}}_{\text{ENTROPIE CREEE}} \\ S_{\text{échange}} = \sum_i \dfrac{Q_i}{T_i} \\ S_{\text{créée}} > 0 \text{ pour une transformation irréversible} \\ S_{\text{créée}} = 0 \text{ pour une transformation réversible} \end{cases}$$

Q_i est la chaleur échangée (algébrisée) avec la sous partie i du milieu extérieur et T_i la température à la frontière entre Σ et cette même sous partie du milieu extérieur.

Enoncé du 2nd principe (2)

Commentaires :

- Contrairement à l'énergie, l'entropie n'est pas une grandeur conservative car il existe un **terme de création d'entropie $S_{créée}$**. Ce terme a le même signe que $T_f - T_i$ (temps final – temps initial), c'est donc ce terme qui détermine la «flèche du temps » et permet de qualifier d'irréversible les phénomènes réels. Si la transformation est réversible $S_{créée} = 0$, il s'agit de transformation limites pour lesquelles l'écoulement du temps n'a aucune influence. Il s'agit de cas irréels pour lesquels le temps « n'existe pas ».

Enoncé du 2nd principe (3)

- Pour une transformation infinitésimale (élémentaire), le second principe s'écrit :

$$\boldsymbol{dS = \delta S_{échange} + \delta S_{créée} = \sum_i \frac{\delta Q_i}{T_i} + \delta S_{créée}}$$

L'entropie est une grandeur (fonction) d'état, c'est-à-dire que sa variation ne dépend pas du chemin suivi mais seulement de l'état initial et de l'état final (comme E_m et U). Par contre $\boldsymbol{S_{échange}}$ et $\boldsymbol{S_{créée}}$ **ne sont pas des fonctions d'état** comme Q et W (d'où les notations utilisées d et δ).

Enoncé du 2nd principe (4)

- Le bilan entropique est la seule façon de calculer l'entropie créée (comme le premier principe permet de calculer le transfert thermique), on ne sait pas déterminer de façon directe l'entropie . On écrit $\boldsymbol{S_{créée} = \Delta S - S_{échange}}$. On sait calculer $S_{échange}$ avec:

$$\boldsymbol{S_{échange} = \sum_i \frac{Q_i}{T_i}}$$

et on verra comment déterminer ΔS en utilisant des transformations réversibles fictives. Le résultat obtenu sera correct car ΔS est indépendante du chemin suivi .

Enoncé du 2nd principe (5)

- Le second principe permet de distinguer les deux formes d'échange d'énergie que son le travail W et la chaleur Q . **En effet, la chaleur intervient directement dans l'entropie d'échange, pas le travail. La chaleur est la forme la plus dégradée, la plus désordonnée, d'échange d'énergie. On ne peut pas à partir de Q seul en tirer un W utile (*cf. figure ci-contre*).**

FIGURE 2–7
The *macroscopic* kinetic energy is an organized form of energy and is much more useful than the disorganized *microscopic* kinetic energies of the molecules.

Enoncé du 2nd principe (6)

- On énonce souvent le second principe sous la forme plus littéraire suivante : **L'entropie d'un système isolé ne peut pas diminuer. L'entropie croît jusqu'à ce que le système atteigne l'équilibre ou si le système est déjà à l'équilibre, l'entropie reste constante.**

Bien sûr, l'entropie d'un système peut diminuer s'il n'est pas isolé, c'est-à-dire s'il peut échanger de l'énergie et/ou de la matière avec l'extérieur. C'est le cas des organismes vivants qui sont très « ordonnés » et qui doivent en permanence diminuer leur entropie par des échanges d'énergie et de matière avec leur environnement.

Enoncé du 2nd principe (7)

❑ Le système d'étude et son environnement constituent l'univers entier. Jusqu'à preuve du contraire, notre univers est isolé, il ne peut donc échanger de l'énergie sous forme de chaleur avec l'extérieur ainsi le terme $\sum_i Q_i/T_i$ est nul ce qui implique :

$$\Delta S_{\text{univers}} = \Delta S_{\text{système}} + \Delta S_{\text{environnement}} = S_{\text{créée}} \geq 0$$

L'entropie de l'univers ne peut que croître jusqu'à atteindre un état d'équilibre, s'il existe !

1er principe Vs 2e principe

	1er principe[3]	2ème principe
Fonction d'état	U	S
Extensivité ?	oui	oui
Unités	J	$J.K^{-1}$
Conservativité ?	U est conservative : il ne peut y avoir création d'énergie interne	S n'est pas conservative : il peut y avoir création d'entropie
Variation pour une transformation finie	$\Delta U = W + Q$	$\Delta S = S_e + S_c$
Variation pour un système *isolé*	$\Delta U = 0$	$\Delta S = S_c \underbrace{\geq}_{\text{rév}} 0$

pseudo energie

Bilans particuliers (1)

a) Système en régime stationnaire

En régime stationnaire, les grandeurs d'état sont indépendantes du temps donc $\Delta S = 0$ ce qui donne $S_{échange} + S_{créée} = 0$. Il y a une compensation permanente entre l'entropie d'échange et l'entropie créée.

b) Etat d'équilibre thermodynamique

Le système cesse d'évoluer, **S est maximale**. Le système est stationnaire, $\Delta S = 0$, en l'absence d'échange avec le milieu extérieur $S_{échange} = 0$. L'entropie créée est donc nulle à l'équilibre thermodynamique $S_{créée} = 0$.

Bilans particuliers (2)

c) Système isolé

Dans ce cas $\boldsymbol{S_{échange} = 0}$ donc $\boldsymbol{\Delta S = S_{créée} \geq 0}$.

L'entropie du système ne peut que croître.

d) Transformation réversible

La transformation étant réversible, elle est quasi-statique (la réciproque n'est pas vraie), il y a donc équilibre à chaque instant entre le système et le milieu extérieur. La température T du système est parfaitement définie à chaque instant et $T = T_{front} = T_e$ (température du milieu extérieur) .

$\boldsymbol{S_{créée} = 0}$ et le bilan entropique s'écrit $\boldsymbol{\Delta S = \sum_i \frac{Q_i}{T_i}}$.

Bilans particuliers (3)

e) Transformation monotherme quelconque

Dans ce cas, le milieu extérieur est considéré comme une **source thermique parfaite** (on parle aussi de **thermostat**). Une source thermique parfaite est capable d'échanger de la chaleur (avec le système) sans que sa température ne change ; $T_e = cste$. Cela n'est possible que si la capacité thermique du milieu extérieur est très supérieure à celle du système. Par exemple, si l'on place une bouteille d'eau chaude dans l'océan, la température de la bouteille va diminuer alors que celle de l'océan ne change pas (ou de façon infinitésimale en toute rigueur).

Bilans particuliers (4)

On aura $T_{front} = T_e$ et $T_f =$ (température finale du système) $= T_i$ (température initiale du système) $= T_e$. Par contre, on ne peut rien dire de la température du système pendant la transformation (sauf dans le cas où cette dernière est réversible alors $T = T_e$). Le bilan entropique donne

$$\boxed{\Delta S = S_f - S_i = \frac{Q}{T_e} + S_{créée}}$$

Q est la chaleur reçue algébriquement par le système.

$Q = -Q_{source}$ où Q_{source} est la chaleur algébriquement reçue par la source thermique idéale.

Bilans particuliers (5)

$$\boxed{\Delta S_{th} = S_f - S_i = \frac{-Q_{source}}{T_e} + S_{créée}}$$

f) Transformation cyclique

Nous allons reparler de ces transformations dans l'étude des machines thermiques qui fonctionnent de façon cyclique. Sur un cycle $S_f = S_i$ donc $\Delta S = 0$.

Enoncés historiques du second principe

Enoncé de Clausius (1850)

« La chaleur ne passe pas spontanément d'un corps froid à un corps chaud »

Rudolf Clausius (1822–1888).

Enoncé de Kelvin (1852)

« Un système en contact avec une seule source thermique parfaite ne peut, au cours d'une transformation cyclique, que recevoir du travail et fournir de la chaleur »

Lord Kelvin né William Thomson (1824-1907)

Pression et température thermodynamique

Identités thermodynamiques (1)

$dU = \delta Q + \delta W$ et $\delta W = -PdV$ on a $\delta Q = dU + PdV$

Le 2nd principe de la thermodynamique implique que $dS = \delta Q/T$

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \Longrightarrow \delta Q = TdS = dU + PdV$$

Il vient pour la **1ère identité thermodynamique :**

$$\boxed{\boldsymbol{dU = TdS - PdV}}$$

D'autre part on sait que $H = U + PV$

$$H = U + PV \Longrightarrow dH = dU + PdV + VdP$$
$$= TdS - PdV + PdV + VdP$$

Il vient pour la **2ème identité thermodynamique :**

$$\boxed{\boldsymbol{dH = TdS + VdP}}$$

Identités thermodynamiques (2)

D'après le théorème de Schwartz

$$dK = Adx + Bdy \Longrightarrow \left(\frac{\partial A}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial B}{\partial x}\right)_y$$

Puisque $dU = TdS - PdV$, il vient pour **la 1ère égalité de Maxwell :**

$$\boxed{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V}$$

Comme $dH = TdS + VdP$, il vient pour **la 2ème égalité de Maxwell :**

$$\boxed{\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = +\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P}$$

Pression et température thermodynamique

D'après ce qui précède les deux variables naturelles de U sont S et V donc $U = f(S,V)$. dU étant une différentielle totale exacte on a :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV$$

Par identification à la 1ère identité thermodynamique il vient :

$$\boxed{T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \quad ou \quad \frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V}$$

Comme T est toujours positif pour un système, l'énergie interne d'un système croit avec l'entropie. Inversement aussi, l'entropie d'un système croit avec son énergie interne.

On a aussi toujours par identification à la 1ère identité thermodynamique :

$$\boxed{P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S}$$

Variation d'entropie d'un gaz parfait

Expressions (1)

L'entropie étant une fonction d'état, on peut calculer $\Delta S = S_f - S_i$ sur un chemin réversible imaginaire car ΔS ne dépend pas du chemin suivi. On constate encore l'utilité des transformations réversibles pour obtenir des résultats réels.

Expressions (2)

$$dU = TdS - PdV \Longrightarrow dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV$$

$$dU = C_V\, dT \Longrightarrow dS = C_V \frac{dT}{T} + \frac{P}{T}dV$$

Pour un gaz parfait $PV = nRT$

$$PV = nRT \Longrightarrow \frac{P}{T} = \frac{nR}{V} \Longrightarrow dS = C_V \frac{dT}{T} + nR\frac{dV}{V}$$

$$\Delta S = \int_{initial}^{final} dS = C_V \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} + nR \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V}$$

$$\boxed{\Delta S = C_V \ln\frac{T_f}{T_i} + nR \ln\frac{V_f}{V_i}}$$

Expressions (3)

Une autre expression de ΔS

$$dH = TdS + VdP \Longrightarrow dS = \frac{1}{T}dH - \frac{V}{T}dP$$

$$\underline{dH = C_P\, dT} \Longrightarrow dS = C_P\,\frac{dT}{T} - \frac{V}{T}dP$$

Pour un gaz parfait $PV = nRT$

$$PV = nRT \Longrightarrow \frac{V}{T} = \frac{nR}{P} \Longrightarrow \underline{dS = C_P\,\frac{dT}{T} - nR\frac{dP}{P}}$$

$$\Delta S = \int_{initial}^{final} dS = C_P \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} - nR \int_{P_i}^{P_f} \frac{dP}{P}$$

$$\boxed{\boldsymbol{\Delta S = C_P \ln\frac{T_f}{T_i} - nR \ln\frac{P_f}{P_i}}}$$

Expressions (4)

$$\Delta S = nC_{V,\mathrm{m}} \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) + nR\ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) \quad \Rightarrow \text{ couple } (T,V)$$

$$\Delta S = nC_{P,\mathrm{m}} \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) - nR\ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right) \quad \Rightarrow \text{ couple } (T,P)$$

$$\Delta S = nC_{V,\mathrm{m}} \ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right) + nC_{P,\mathrm{m}} \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) \quad \Rightarrow \text{ couple } (P,V)$$

Exemples d'applications (1)

- **Pour une transformation isochore ($V = cte$)**

$$V_i = V_f \Longrightarrow \Delta S = C_V \ln\frac{T_f}{T_i} + nR\ln\frac{V_i}{V_i} = C_V \ln\frac{T_f}{T_i} + nR\ln 1$$

$$\boxed{\Delta S = C_V \ln\frac{T_f}{T_i}}$$

- **Pour une transformation isobare ($P = cte$)**

$$P_i = P_f \Longrightarrow \Delta S = C_P \ln\frac{T_f}{T_i} - nR\ln\frac{P_i}{P_i} = C_P \ln\frac{T_f}{T_i} - nR\ln 1$$

$$\boxed{\Delta S = C_P \ln\frac{T_f}{T_i}}$$

Exemples d'applications (2)

- **Pour une transformation isotherme ($T = cte$)**

$$T_i = T_f \Longrightarrow \Delta S = C_V \ln\frac{T_i}{T_i} + nR\ln\frac{V_f}{V_i} = C_V \ln 1 + nR\ln\frac{V_f}{V_i}$$

$$\boxed{\Delta S = nR\ln\frac{V_f}{V_i}}$$

$$T = cte \Longrightarrow P_i V_i = P_f V_f \Longrightarrow \frac{P_i}{P_f} = \frac{V_f}{V_i}$$

$$\boxed{\Delta S = nR\ln\frac{V_f}{V_i} = nR\ln\frac{P_i}{P_f} = -nR\ln\frac{P_f}{P_i}}$$

Exemples d'applications (3)

- **Pour une transformation isentropique ($S = cte$)**

$$\boxed{S = cte \Longrightarrow Q = 0 \Longrightarrow \Delta S = 0}$$

- **Pour une transformation adiabatique et reversible**

Adiabatique $\Rightarrow Q = 0$ et réversible $\Rightarrow S_{créée} = 0$

$$\Rightarrow \Delta S = 0$$

On retiendra le résultat suivant :

Une transformation **adiabatique** et **réversible** est **isentropique** (la réciproque n'est pas forcément vraie).

Exemples d'applications (4)

Nous allons montrer que ces transformations vérifient $PV^{\gamma} = cste$.

$$\Delta S = C_V \ln\frac{P_f}{P_i} + C_P \ln\frac{V_f}{V_i} = 0 \text{ et par définition } \gamma = \frac{C_P}{C_V} \text{ soit}$$

$$ln\left(\frac{P_f}{P_i}\left(\frac{V_f}{V_i}\right)^{\gamma}\right) = 0 \Longrightarrow P_f {V_f}^{\gamma} = P_i {V_i}^{\gamma} \Longrightarrow PV^{\gamma} = cste$$

Loi de Laplace:

Transformation adiabatique d'un gaz parfait réversible $\Rightarrow \begin{cases} PV^{\gamma} = \text{cste} \\ TV^{\gamma-1} = \text{cste} \\ T^{\gamma}P^{1-\gamma} = \text{cste} \end{cases}$

Calcul de la différence d'entropie entre deux états

Transformation réversible

$$\delta S^{rev}_{créée} = 0 \Longrightarrow \delta S^{rev}_{échange} = \frac{\delta Q}{T} \Longrightarrow dS^{\mathrm{rev}} = \frac{\delta Q}{T}$$

$$\boxed{\Delta \boldsymbol{S} = \boldsymbol{S_B}(\mathbf{final}) - \boldsymbol{S_A}(\mathbf{initial}) = \int_{\boldsymbol{A}}^{\boldsymbol{B}} \frac{\boldsymbol{\delta Q}_{\mathbf{rev}}}{\boldsymbol{T}}}$$

Transformation irréversible

$$dS^{\text{irrev}} > \frac{\delta Q_{\text{irrev}}}{T}$$

Il n'est plus possible d'utiliser une telle relation pour calculer la différence d'entropie d'une transformation faisant passer le système d'un état A à un état B

Il suffira pour calculer la variation d'entropie d'un système entre deux états A et B d'imaginer une transformation réversible allant de A vers B.

Détente isotherme réversible (1)

La différence d'entropie associée à la détente réversible isotherme d'une mole de gaz de V_i à V_f $(V_f > V_i)$ lorsque la pression passe de P_i à P_f est : $dS = \delta S_{échange} + \delta S_{créée}$

Si δQ_{rev} est la quantité de chaleur élémentaire prise au thermostat on a : $\delta S_{échange} = \delta Q_{\text{rev}}/T$

Comme la détente est réversible, la variation élémentaire de création d'entropie est nulle : $\delta S_{créée} = 0$.

$$\delta S_{créée} = 0 \Longrightarrow dS = \delta S_{échange} \Longrightarrow \Delta S = \int_{initial}^{final} \delta S_{échange} = \int_{initial}^{final} \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$$

Détente isotherme réversible (2)

$$T = cte \Longrightarrow T_i = T_f = T \Longrightarrow \Delta S = \frac{1}{T}\int_{initial}^{final} \delta Q_{\text{rev}} = \frac{Q_{\text{rev}}}{T}$$

$$Q_{\text{rev}} = -W = RT\ln\frac{V_f}{V_i} \quad ; \Delta S = \frac{Q_{\text{rev}}}{T} \Longrightarrow \Delta S = \frac{RT}{T}\ln\frac{V_f}{V_i} = R\ln\frac{V_f}{V_i}$$

$$T = cte \Longrightarrow P_iV_i = P_fV_f \Longrightarrow \frac{P_i}{P_f} = \frac{V_f}{V_i}$$

Il vient :

$$\boxed{\boldsymbol{\Delta S = R\ln\frac{V_f}{V_i} = R\ln\frac{P_i}{P_f}}}$$

Pendant une détente $P_f < P_i$ ce qui implique $\Delta S > 0$. L'entropie étant une fonction d'état, cette quantité est la même quelque soit le chemin suivi que celui soit réversible ou pas.

Détente isotherme irréversible

$$irréversible \Longrightarrow \delta S_{échange} = \delta Q_{\text{irrev}}/T \quad et \quad \delta S_{créée} > 0$$

L'entropie est une fonction d'état et les états initial et final sont les mêmes que ceux envisagés dans le cas de la détente isotherme réversible. **Seul le chemin suivi change mais la différence d'entropie entre l'état initial et l'état final est la même que celle calculée précédemment.**

$$\Delta S = R \ln \frac{V_f}{V_i} = R \ln \frac{P_i}{P_f} = \int_{initial}^{final} \delta S_{échange} + \int_{initial}^{final} \delta S_c = S_{échange} + S_{créée}$$

$$S_{créée} = \Delta S - S_{échange} = R \ln \frac{P_i}{P_f} - \frac{Q_{\text{irrev}}}{T} > 0 \Longrightarrow Q_{\text{irrev}} < RT \ln \frac{P_i}{P_f}$$

La quantité de chaleur que l'on peut prélever au thermostat est donc :

$$\boxed{0 < Q_{irrev} < RT \ln \frac{P_i}{P_f}}$$

La quantité de chaleur maximale que le système peut recevoir lors d'une détente ne peut excéder la chaleur trouvée pour une détente réversible.

Détente monotherme irréversible

Nous allons calculer la détente monotherme d'une mole de gaz parfait. Dans l'état initial $T_0 = 300\ \mathrm{K}$ et $V_i = 1\ \mathrm{L}$, dans l'état final $T_0 = 300\ \mathrm{K}$ et $V_f = 10\ \mathrm{L}$.

$$\Delta S = C_V \ln\frac{T_f}{T_i} + nR\ln\frac{V_f}{V_i} \Longrightarrow \Delta S = nR\ln\frac{V_f}{V_i} = 149{,}14\ J.K^{-1}$$

Comme la transformation est monotherme $\Delta U = 0$

$$\Delta S = S_{échange} + S_{créée} \quad \text{et} \quad S_{échange} = Q/T_0$$

$$S_{créée} = \Delta S - S_{échange} = nR\ln\frac{V_f}{V_i} - Q/T_0 > 0.$$

On peut donc dire que la chaleur échangée vérifie:

$$\boldsymbol{Q < nRT_0 \ln\left(V_f/V_i\right) = 5{,}74\ \mathrm{KJ}}$$

Détente monotherme réversible

$$S_{créée} = 0\,;\;\; \Delta S = S_{échange} = nR\ln\frac{V_f}{V_i} = 149{,}14\ \mathrm{J.K^{-1}}.$$

Verifions que $S_{créée} = 0$. En effet, la transformation étant monotherme et réversible, elle est aussi isotherme; à chaque instant la température du gaz est connue et $T = T_0$. Il est alors possible de déterminer Q.

$$\Delta U = 0 \Longrightarrow Q = -W = \int_{V_i}^{V_f} PdV = nRT_0\int_{V_i}^{V_f}\frac{dV}{V} = nRT_0\ln\frac{V_f}{V_i}$$

$$S_{créée} = \Delta S - S_{échange} = nR\ln\frac{V_f}{V_i} - \frac{Q}{T_0} = nR\ln\frac{V_f}{V_i} - nR\ln\frac{V_f}{V_i} = 0$$

Tout est bien cohérent

Refroidissement isobare réversible

Comme la détente est réversible, la variation élémentaire de création d'entropie est nulle : $\delta S_{créée} = 0$.

$$\delta S_{créée} = 0 \Longrightarrow dS = \delta S_{échange} \Longrightarrow \Delta S = \int_{initial}^{final} \delta S_{échange} = \int_{T_i}^{T_f} \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$$

Comme la pression est constante : $\delta Q_{\text{rev}} = C_P\, dT$ pour un GP :

$$\Delta S = \int_{T_i}^{T_f} \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} \Longrightarrow \Delta S = C_P \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} = \Delta S = C_P \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T}$$

$$\boxed{\boldsymbol{\Delta S = C_P \ln \frac{T_f}{T_i}}}$$

Refroidissement isobare irréversible

$$irréversible \Longrightarrow \delta S_{échange} = \frac{\delta Q_{\text{irrev}}}{T} \quad et \quad \delta S_{créée} > 0$$

La différence d'entropie ΔS est la même que celle calculée dans le cas réversible car les états initial et final sont les mêmes :

$$\Delta S = C_P \ln\left(T_f / T_i\right)$$

La variation d'entropie interne

$$S_{créée} = \Delta S - S_{échange} = C_P \ln \frac{T_f}{T_i} - \int_{initial}^{final} \frac{\delta Q_{\text{irrev}}}{T} > 0$$

$$\boxed{\int_{initial}^{final} \frac{\delta Q_{\text{irrev}}}{T} < C_P \ln \frac{T_f}{T_i}}$$

Entropie d'une phase condensée indilatable et incompressible

Variation d'entropie (1)

Nous allons encore calculer $\Delta S = S_f - S_i$ sur un chemin réversible imaginaire car ΔS ne dépend pas du chemin suivi. Comme la phase condensée est considérée **incompressible** $P_i = P_f = P$ et comme elle aussi considérée comme **indilatable** $V_i = V_f = V$.

Variation d'entropie (2)

$dS = \delta S_{échange}$ car $\delta S_{créée} = 0$ (réversible) et $\delta S_{échange} = \delta Q/T$

(T est la température du système parfaitement définie à chaque instant pour une transformation réversible, donc à sa frontière). De plus pour une phase condensée $dH = CdT = \delta Q$ $(C_P = C_V = C)$ ce qui donne:

$$dS = C\frac{dT}{T} = nC_m\frac{dT}{T} = mc\frac{dT}{T}$$

Ainsi par intégration, on obtient le résultat suivant à bien connaître :

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

Entropie d'un système diphasé

Expression de l'entropie

On considère un échantillon d'un corps pur sous deux phases I et II, de masse m et de 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 :

$$\boxed{S = n\left(S_{m,I} + x_{II}\left(S_{m,II} - S_{m,I}\right)\right) = m\left(s_I + x_{II}(s_{II} - s_I)\right)}$$

Entropies de changement d'état (1)

On appelle **entropie molaire de changement d'état $\Delta_{I-II}S_m$** 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 coexistent, soit :

$$\boxed{\Delta_{I-II}S_m = S_{m,II} - S_{m,I}}$$

$\Delta_{I-II}S_m$ se mesure en $\mathrm{J.K^{-1}.mol^{-1}}$.

On appelle **entropie massique de changement d'état $\Delta_{I-II}s$** 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 coexistent, soit :

$$\boxed{\Delta_{I-II}s = s_{II} - s_I}$$

$\Delta_{I-II}s$ se mesure en $\mathrm{J.K^{-1}.kg^{-1}}$

Entropies de changement d'état (2)

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 $P = P_{I-II}(T)$ 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 :

$$\boxed{\boldsymbol{S = n\left(S_{m,I} + x_{II}\Delta_{I-II}S_m\right) = m(s_I + x_{II}\Delta_{I-II}s)}}$$

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 :

$$\boxed{\boldsymbol{\Delta_{I-II}h(T) = T\Delta_{I-II}s(T) \quad ou \quad \Delta_{I-II}H_m(T) = T\Delta_{I-II}S_m(T)}}$$

Entropies de changement d'état (3)

L' entropie massique d'un corps pur varie en fonction de l'état du système:

$$\boxed{s_{solide} < s_{liquide} \ll s_{vapeur}}$$

On peut donc en déduire que les entropies massiques de transition de phase sont positives pour les changements d'état qui conduisent à une phase moins condensée (solide→liquide→vapeur) et négatives en sens inverse (vapeur→liquide→solide)

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 où il se trouve dans les phases I et II décrit par les variables d'état $(T_0, P_0, x_{II,i})$ à un état d'équilibre final du même type décrit par les variables $(T_0, P_0, x_{II,f})$.

La variation d'entropie est :

$$\Delta S = m(s_I + x_{II,f}\Delta_{I-II}s) - m(s_I + x_{II,i}\Delta_{I-II}s)$$

$$\Longrightarrow \boxed{\boldsymbol{\Delta S = m(x_{II,f} - x_{II,i})\Delta_{I-II}s}}$$

En utilisant les entropies molaires et la quantité de matière on trouve de la même manière :

$$\boxed{\boldsymbol{\Delta S = n(x_{II,f} - x_{II,i})\Delta_{I-II}S_m}}$$

Entropie et désordre moléculaire

Les enthalpies et entropie molaires de fusion d'un corps pur sont ainsi reliés par :

$$\boxed{\Delta_{\text{fus}} S_m = \frac{1}{T_{\text{fus}}} \Delta_{\text{fus}} H_m}$$

Or l'expérience montre que $\Delta_{\text{fus}} H_m > 0$: il faut apporter de l'énergie (par exemple par transfert thermique) pour provoquer une fusion. **Donc $\Delta_{fus} S_m > 0$: à la température de fusion, l'entropie molaire du liquide $S_{m,L}$ est supérieure à l'entropie molaire du solide $S_{m,S}$.** Ceci correspond au fait que le liquide est moins ordonné que le solide et que l'entropie augmente avec le désordre moléculaire. De la même manière :

$$\boxed{\Delta_{\text{vap}} S_m = \frac{1}{T_{\text{vap}}} \Delta_{\text{vap}} H_m > 0 \Longrightarrow S_{m,G} > S_{m,L}}$$

Ce qui correspond au fait que le gaz est plus désordonné que le liquide.

Bilans énergétiques en présence de transitions de phase

Le tableau ci-dessous recapitule les différentes variations énergétiques et entropiques d'un système thermodynamique subissant une transformation à pression constante avec et sans changement de phase.

TRANSFORMATION	$\Delta H_{A\to B}$	$\Delta S_{A\to B}$
GP qui ne change pas de phase	$mc_P\left(T_B - T_A\right)$	$mc_P \ln\left(\frac{T_B}{T_A}\right)$
Liquide ou solide qui ne change pas de phase	$mc\left(T_B - T_A\right)$	$mc \ln\left(\frac{T_B}{T_A}\right)$
GP, liquide ou solide qui change de phase à T_φ	$m\Delta_{\alpha\to\beta}h(T_\varphi)$	$m\Delta_{\alpha\to\beta}s(T_\varphi) = m\frac{\Delta_{\alpha\to\beta}h(T_\varphi)}{T_\varphi}$

Point méthode (1)

$$\Delta_{A\to B}\boldsymbol{H} = \underbrace{\Delta_{A\to A'}\boldsymbol{H}}_{\text{phase } \alpha} + \underbrace{\Delta_{A'\to B'}\boldsymbol{H}(\boldsymbol{T_\varphi})}_{\text{Changement de phase}} + \underbrace{\Delta_{B'\to B}\boldsymbol{H}}_{\text{phase } \beta}$$

$$\Delta_{A\to B}\boldsymbol{H} = \boldsymbol{mc_\alpha}(\boldsymbol{T_\varphi} - \boldsymbol{T_A}) + \boldsymbol{m}\Delta_{A'\to B'}\boldsymbol{h}(\boldsymbol{T_\varphi}) + \boldsymbol{mc_\alpha}(\boldsymbol{T_B} - \boldsymbol{T_\varphi})$$

$$\Delta_{A\to B}\boldsymbol{S} = \underbrace{\Delta_{A\to A'}\boldsymbol{S}}_{\text{phase } \alpha} + \underbrace{\Delta_{A'\to B'}\boldsymbol{S}(\boldsymbol{T_\varphi})}_{\text{Changement de phase}} + \underbrace{\Delta_{B'\to B}\boldsymbol{S}}_{\text{phase } \beta}$$

Point méthode (2)

- **Pour une phase**, l'échange de chaleur, à **pression constante** avec l'extérieur, se traduit par une **variation de température** de cette phase. Le gain ou la perte d'énergie thermique de la phase dépend de la quantité de matière de cette phase, de la valeur de sa capacité thermique molaire et de la différence de température.
- **Au cours d'une transition de phase**, l'échange de chaleur avec l'extérieur a lieu **à pression et température constantes**. Durant la transition de phase, **deux états physiques en équilibre sont présents**. Le gain ou la perte d'énergie thermique des deux phases en présence dépend de la quantité de matière et des enthalpies molaires de transition de phase ($\Delta_{fus}h$ et $\Delta_{vap}h$).

Théorème des moments

Comme on a écrit un théorème des moments pour le volume massique, il est également possible de l'écrire pour l'enthalpie, l'entropie et l'énergie interne massique d'un mélange liquide vapeur:

$$\begin{cases} x_g = \dfrac{h - h_\ell}{h_g - h_\ell} \\ x_\ell = \dfrac{h_g - h}{h_g - h_\ell} \end{cases} \qquad \begin{cases} x_g = \dfrac{s - s_\ell}{s_g - s_\ell} \\ x_\ell = \dfrac{s_g - s}{s_g - s_\ell} \end{cases} \qquad \begin{cases} x_g = \dfrac{u - u_\ell}{u_g - u_\ell} \\ x_\ell = \dfrac{u_g - u}{u_g - u_\ell} \end{cases}$$

Exemples de bilans d'entropie

Méthode générale

Estimer l'irréversibilité d'une évolution impose de déterminer la valeur de l'entropie crée. On procède comme suit :

1. Calcul de l'entropie échangée S_e pour l'évolution réelle mise en jeu (elle est nulle si le système considéré est isolé)
2. Calcul de la variation d'entropie ΔS du système en envisageant une évolution réversible du même état initial au même état final
3. Calcul de l'entropie crée $S_c = \Delta S - S_e$
4. Les causes d'irréversibilité

Système en contact avec un ou plusieurs thermostat(s) (1)

Un solide de capacité thermique C initialement à la température T_i est mis au contact d'un thermostat de température T_e du thermostat. Lors de l'évolution, le solide reçoit un transfert thermique :

$$Q = \Delta U = C(T_e - T_i)$$

- L'entropie échangée s'exprime :

$$S_{échange} = \int_{T_i}^{T_e} \frac{\delta Q}{T_e} = \frac{1}{T_e}\int_{T_i}^{T_e} \delta Q = \frac{1}{T_e}\int_{T_i}^{T_e} C dT = C\frac{T_e - T_i}{T_e}$$

$$\boxed{\boldsymbol{S_{échange} = C\frac{T_e - T_i}{T_e}}}$$

Système en contact avec un ou plusieurs thermostat(s) (2)

- La variation d'entropie du solide s'obtient en envisageant une évolution réversible de T_i à T_e. Le solide reçoit $\delta Q = dU = CdT$

$$\Delta S = \int_{T_i}^{T_e} \frac{\delta Q}{T} = \int_{T_i}^{T_e} \frac{CdT}{T} = C \int_{T_i}^{T_e} \frac{dT}{T} \Longrightarrow \boxed{\Delta S = C \ln \frac{T_e}{T_i}}$$

- L'entropie crée s'écrit :

$$\boxed{S_{créée} = \Delta S - S_{échange} = C \ln \frac{T_e}{T_i} - C \frac{T_e - T_i}{T_e} = C \left(\ln \frac{T_e}{T_i} - 1 + \frac{T_i}{T_e} \right)}$$

$$S_{créée} > 0 \Longrightarrow \text{l'évolution est irréversible}$$

- Il y a irréversibilité par transfert thermique

Contact de 2 solides de températures différentes (1)

On met en contact 2 solides de capacités thermiques C_1 et C_2 de températures initiales respectives T_{10} et T_{20}. Par transfert thermique on obtient à l'équilibre une température finale T_f commune aux 2 solides. L'ensemble constitue un système isolé pour lequel :

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = C_1\left(T_f - T_{10}\right) + C_2\left(T_f - T_{20}\right) = 0$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = S_{créée} > 0$$

De la conservation de l'énergie interne on tire :

$$\boxed{\boldsymbol{T_f = \frac{C_1\, T_{10} + C_2\, T_{20}}{C_1 + C_2}}}$$

Si $C_1 = C_2$, il vient : $\boxed{\boldsymbol{T_f = (T_{10} + T_{20})/2}}$

Contact de 2 solides de températures différentes (2)

Le calcul des variations d'entropie ΔS_1 et ΔS_2 s'effectue en imaginant des évolutions réversibles entre les mêmes états et en remarquant qu'en l'absence de travail échangé $\delta Q = dU = CdT$.

On a :

$$\Delta S_1 = \int_{T_{10}}^{T_f} \frac{\delta Q_1}{T_1} = \int_{T_{10}}^{T_f} \frac{dU_1}{T_1} = \int_{T_{10}}^{T_f} \frac{C_1\, dT_1}{T_1} \Longrightarrow \boxed{\boldsymbol{\Delta S_1 = C_1 \ln \frac{T_f}{T_{10}}}}$$

$$\Delta S_2 = \int_{T_{20}}^{T_f} \frac{\delta Q_2}{T_2} = \int_{T_{20}}^{T_f} \frac{dU_2}{T_2} = \int_{T_{20}}^{T_f} \frac{C_2\, dT_2}{T_2} \Longrightarrow \boxed{\boldsymbol{\Delta S_2 = C_2 \ln \frac{T_f}{T_{20}}}}$$

Contact de 2 solides de températures différentes (3)

Puisque $\Delta S = S_{créée}$ on a :

$$\boxed{S_{créée} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = C_1 \ln \frac{T_f}{T_{10}} + C_2 \ln \frac{T_f}{T_{20}}}$$

$S_{créée} > 0 \Longrightarrow$ **l'évolution est irréversible** : il y a irréversibilité par transfert thermique

Si $C_1 = C_2 = C$, il vient :

$$\boxed{S_{créée} = C \ln \left(\frac{{T_f}^2}{T_{10}\, T_{20}} \right) = C \ln \left[\frac{(T_{10} + T_{20})^2}{4 T_{10}\, T_{20}} \right]}$$

$S_{créée} > 0 \Longrightarrow$ **l'évolution est encore irréversible.**

Détente de Joule Gay-Lussac (1)

Lors de la détente de Joule Gay-Lussac un gaz contenu dans un récipient de volume V_0 se détend dans un récipient de volume V_1 initialement vide. L'ensemble est thermiquement isolé et les parois des récipients sont rigides. La détente s'effectue à énergie interne constante: $\Delta U = 0$

Figure 24.1 – Détente de Joule - Gay Lussac.

$$T = cte \Longrightarrow T_i = T_f = T$$

$$\Longrightarrow Q_{\text{rev}} = -W = nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$$T = cte \Longrightarrow \Delta S = \frac{1}{T} \int_{initial}^{final} \delta Q_{\text{rev}} = \frac{Q_{\text{rev}}}{T}$$

Détente de Joule Gay-Lussac (2)

$$\Longrightarrow \Delta S = \frac{nRT}{T} \ln \frac{V_f}{V_i} = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

Puisque $V_f = V_0 + V_1$ et que $V_i = V_0$, il vient :

$$\boxed{\boxed{\boldsymbol{\Delta S = nR \ln \left(\frac{V_0 + V_1}{V_0} \right)}}}$$

L'ensemble est un système isolé donc :

$$\boxed{\boxed{\boldsymbol{S_{créée} = \Delta S = nR \ln \left(\frac{V_0 + V_1}{V_0} \right)}}}$$

$$\boldsymbol{S_{créée}} > 0 \Longrightarrow \textbf{l'évolution est irréversible}$$

Mélange de deux gaz parfaits (1)

Deux gaz parfaits différents sont contenus dans 2 compartiments de même volume. Les 2 gaz sont initialement à la même température et l'ensemble est parfaitement calorifugé.

Mélange de deux gaz parfaits (2)

Le premier principe donne : $\Delta U = \underbrace{\Delta U_{GP\,1} + \Delta U_{GP\,2}}_{\text{L'énergie interne est additive}} = \underbrace{W}_{\text{Pas de travail des forces de pression}} + \underbrace{Q}_{\text{Pas d'échange de chaleur}} = 0$.

Pour un gaz parfait U ne dépend que de T donc $T_i = T_f$ et $\Delta U_{GP\,1} = -\Delta U_{GP\,2} = 0$.

Le deuxième principe donne : $\Delta S = \underbrace{\Delta S_{GP\,1} + \Delta S_{GP\,2}}_{\text{L'entropie est additive}} = \underbrace{S_{\text{échange}}}_{\text{=0, pas d'échange de chaleur}} + S_{\text{créée}}$.

De plus, $\Delta S_{GP\,1} = \Delta S_{GP\,2} = \underbrace{nC_{V,m}\ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right)}_{\text{=0 car } T_i=T_f} + nR\ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) = nR\ln 2$.

Le système total est isolé d'où :

$$S_{créée} = \Delta S = \Delta S_{GP1} + \Delta S_{GP2} = nR\ln 2 + nR\ln 2$$

$$\boxed{S_{créée} = 2nR\ln 2 > 0}$$

Mélange de deux gaz parfaits (3)

$\boldsymbol{S_{créée}} > 0$ ce qui traduit le caractère irréversible du mélange. Les deux gaz ne vont jamais spontanément retourner dans leur compartiment d'origine. Là encore, le système dans l'état final est plus désordonné que dans son état initial puisque les gaz sont mélangés.

Il faut quand même souligner que ce résultat conduit à un paradoxe connu sous le nom de **paradoxe de Gibbs** (grand physicien Américain du 19ème siècle qui a apporté beaucoup à la thermodynamique physique et chimique). Que se passe-t-il si les deux gaz parfaits sont identiques ? A priori le résultat précédent semble valable car nous ne nous sommes pas servi du fait que les deux gaz parfaits étaient distincts dans nos calculs. Or **si les deux gaz sont identiques, rien ne distingue l'état initial de l'état final (ils sont identiques)** et $S_{créée} = \Delta S = 0 \neq 2nR\ln 2$. **Ainsi le résultat obtenu n'est valable que si l'on peut distinguer les deux GP de départ**.

Compression monotherme et irréversible d'un GP (1)

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.

Figure 24.4 – Compression monotherme et irréversible d'un gaz.

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 (T_f, P_f, V_f).

Compression monotherme et irréversible d'un GP (2)

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 : $T_i = T_0 = T_f$.

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

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

L'état du gaz parfait donne : $V_i = \dfrac{nRT_0}{P_0}$ et $V_f = \dfrac{nRT_0}{P_0 + \dfrac{mg}{S}}$

Compression monotherme et irréversible d'un GP (3)

La variation d'entropie du gaz est :

$$\boxed{\Delta S = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1}\ln\frac{T_f}{T_i} - nR\ln\frac{P_f}{P_i} = -nR\ln\left(1 + \frac{mg}{P_0 S}\right)}$$

$\Delta E_c = 0 : Q = \Delta U - W. \Delta U = 0 \Longrightarrow Q = -W.$

$$P_{ext} = P_0 + \frac{mg}{S} \Longrightarrow W = -P_{ext}(V_f - V_i)$$

$$Q = \left(P_0 + \frac{mg}{S}\right)(V_f - V_i) = \left(P_0 + \frac{mg}{S}\right)nRT_0\left(\frac{1}{P_0 + \frac{mg}{S}} - \frac{1}{P_0}\right) = -nRT_0\frac{mg}{P_0 S}$$

$$S_{échange} = \frac{Q}{T_0} \Longrightarrow \boxed{S_{échange} = -nR\frac{mg}{P_0 S}}$$

Compression monotherme et irréversible d'un GP (4)

L'entropie crée s'écrit :

$$\boxed{\boldsymbol{S_{créée} = \Delta S - S_{échangee} = nR\left(\frac{mg}{P_0 S} - \ln\left(1 + \frac{mg}{P_0 S}\right)\right)}}$$

$S_c > 0$ quelle que soit la valeur non nulle de m, d'après l'inégalité $x - 1 > \ln x$ (avec $x = 1 + \frac{mg}{P_0 S}$)

L'irréversibilité est due au déséquilibre mécanique du piston.

Compression isotherme et réversible d'un GP (1)

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.

Compression isotherme et réversible d'un GP (3)

$$\boxed{W_{\text{rev}} = nRT_0 \ln \frac{P_f}{P_i} = nRT_0 \ln\left(1 + \frac{mg}{P_0 S}\right)}$$

- Le transfert thermique : $Q = \Delta U + \Delta E_c - W = -W$.

$$\boxed{Q = -W_{\text{rev}} = -nRT_0 \ln\left(1 + \frac{mg}{P_0 S}\right)}$$

- L'entropie échangée

$$\boxed{S_{\text{échange}} = \frac{Q}{T_0} = -nR \ln\left(1 + \frac{mg}{P_0 S}\right)}$$

- L'entropie crée s'écrit : $\boxed{S_{\text{créée}} = \Delta S - S_{\text{échange}} = 0}$

La transformation est donc réversible.

Chauffage par effet joule (1)

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. On fait passer un courant d'intensité I pendant une durée t 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 ?

Figure 24.6 – Chauffage monobare par effet Joule.

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.

Chauffage par effet joule (2)

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 $\Delta E_c = 0$.

$\Delta H = mc_{eau}(T_f - T_i)$ 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 : $W_{\text{autre}} = UIt = RI^2t$. Le transfert thermique $Q = 0$ si le calorimètre est très bien isolé thermiquement. Ainsi, le premier principe s'écrit :

$$\Delta H + \Delta E_c = W_{\text{autre}} + Q \Longrightarrow mc_{eau}(T_f - T_i) = RI^2t \Longrightarrow \boxed{\boldsymbol{T_f = T_i + \frac{RI^2t}{mc_{eau}}}}$$

Chauffage par effet joule (3)

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

$$\Delta S = m\left(c_{eau}\ \ln\left(\frac{T_f}{T_0}\right) + S_0\right) - m\left(c_{eau}\ \ln\left(\frac{T_i}{T_0}\right) + S_0\right) \Longrightarrow \boxed{\Delta \boldsymbol{S} = \boldsymbol{m c_{eau}}\ \mathbf{ln}\left(\frac{\boldsymbol{T_f}}{\boldsymbol{T_i}}\right)}$$

$$\boxed{\boldsymbol{S_{échange} = 0}}$$

$$\boxed{\boldsymbol{S_{créée} = \Delta S = m c_{eau}\ \mathbf{ln}\left(1 + \frac{R I^2 t}{m c_{eau} T_i}\right)}}$$

$S_{créée} > 0 \Longrightarrow$ la transformation est donc irréversible.

L'irréversibilité est due à l'effet joule.

Diagramme entropique

A.

Transformations particulières

Transformations particulières (3)

Il est possible de représenter les états d'équilibre et les évolutions du système dans un **diagramme entropique** $(\boldsymbol{T = f(S)})$. En traçant ce type de diagramme, **on suppose que les transformations étudiées sont réversibles**, ce qui implique que les grandeurs d'état du système sont définies à tout instant. Les représentations d'une transformation isotherme et d'une adiabatique réversible dans ce type de diagramme ne posent aucune difficulté. Par contre il est plus délicat de tracer une isobare et une isochore dans le cas du gaz parfait. Pour cela il faut exprimer S(T,P) et S(T,V) et les comparer.

Transformation isobare

On utilise l'expression de l'entropie $S(T,P)$ du gaz parfait :

$$S(T,P) = S(T)$$

$$\Longrightarrow S(T) = C_P \ln T - nR \ln P + cste$$

$$\Longrightarrow S(T) = C_P \ln T + S_0$$

$$\Longrightarrow \ln T = \frac{S - S_0}{C_P}$$

$$\Longrightarrow \boxed{\boxed{\boldsymbol{T_{isobare} = e^{\left(\frac{S-S_0}{C_P}\right)} = ke^{\left(\frac{S}{C_P}\right)}}}}$$

Transformation isochore

On utilise l'expression de l'entropie $S(T,V)$ du gaz parfait :

$$S(T,V) = S(T)$$

$$\Longrightarrow S(T) = C_V \ln T - nR \ln V + cste$$

$$\Longrightarrow S(T) = C_V \ln T + S_0'$$

$$\Longrightarrow \ln T = \frac{S - S_0'}{C_V}$$

$$\Longrightarrow \boxed{\boldsymbol{T_{isochore} = e^{\left(\frac{S - S_0'}{C_V}\right)} = k' e^{\left(\frac{S}{C_V}\right)}}}$$

Conclusions

Pour un gaz parfait C_P est supérieur à C_V. En un point (S_0, T_0) quelconque du diagramme entropique, **la courbe représentant la transformation isobare a toujours une pente inférieure à celle de l'isochore**.

Transformation	ISOTHERME	ADIABATIQUE REVERSIBLE	ISOBARE (GP) ISOCHORE (GP)
Diagramme entropique (T,S)			

B. Visualisation du transfert thermique sur un diagramme entropique

Transfert thermique (1)

Pour une transformation réversible, le signe du transfert thermique peut être déterminé par un diagramme entropique T(S). La chaleur échangée par un système d'un état d'équilibre initial A à un état d'équilibre final B est liée à l'aire A sous la courbe

Diagramme entropique		
Signe de la chaleur	$Q_{rév.A\to B} = \int_{S_A}^{S_B} T\,dS = \mathcal{A} > 0$	$Q_{rév.A\to B} = \int_{S_A}^{S_B} T\,dS = -\mathcal{A} < 0$
Conséquence	Le système reçoit de la chaleur.	Le système fournit de la chaleur.

Transfert thermique (2)

On peut représenter une transformation cyclique sur un diagramme entropique : un système subissant successivement deux transformations thermodynamiques, a et b, où l'état d'équilibre initial et l'état d'équilibre final sont indiqués par les coordonnées du point E et l'état intermédiaire par les coordonnées du point I. La chaleur échangée lors d'une transformation cyclique est la somme des transferts thermiques de chaque transformation particulière:

$$Q_{cycle} = Q_{E \underset{a}{\rightarrow} I} + Q_{I \underset{b}{\rightarrow} E}$$

Transfert thermique (3)

Par conséquent dans les schémas ci-dessous, **la chaleur sur le cycle est toujours égale à la différence entre l'aire sous la courbe rouge et celle sous la courbe bleue, ce qui entraîne que le transfert thermique est égal (selon le sens du cycle) à ± l'aire du cycle.** Selon le sens de parcours du cycle, on obtient donc un transfert thermique total positif ou négatif.

Diagramme entropique		
Sens de parcours	horaire	trigonométrique
Signe de la chaleur	$Q_{cycle} = \mathcal{A} > 0$	$Q_{cycle} = -\mathcal{A} < 0$
Conséquence	Cycle moteur : le système reçoit de la chaleur.	Cycle récepteur : le système fournit de la chaleur.

Transfert thermique (4)

❑ Il ne faut pas confondre cycle moteur et récepteur dans un diagramme entropique. **Les dénominations moteur et récepteur proviennent du signe du travail échangé entre un système et son milieu extérieur pendant une transformation cyclique**. En effet lors d'une transformation cyclique $\Delta U_{cycle} = W_{cycle} + Q_{cycle} = 0$.

➥**Si $Q_{cycle} > 0 \Longrightarrow W_{cycle} < 0$: cycle moteur**

➥ **Si $Q_{cycle} < 0 \Longrightarrow W_{cycle} > 0$: cycle récepteur**

❑ Si une transformation cyclique est représentée dans un diagramme (P, V) et un diagramme (T, S), alors les aires et les sens du parcours seront identiques.

Troisième principe de la thermodynamique

Enoncé

Les fonctions énergétiques qui caractérisent un système (U, E_m, H) ne sont définies qu'à une constante additive près (à l'exception de l'énergie interne d'un gaz parfait car l'énergie potentielle d'interaction entre molécules est alors nulle). On ne mesure que des variations d'énergie. Qu'en est-il pour la fonction entropie ? Le troisième principe répond à cette question :

À la limite du zéro absolu, température qui ne peut être atteinte, l'entropie d'un système à l'équilibre tend vers une constante. Cette constante est nulle pour un solide cristallin parfait (sans défauts).

Ainsi **l'entropie d'un système est une grandeur parfaitement déterminée** et pas seulement à une constante arbitraire près. Le troisième principe a été énoncé par Nernst en 1904 bien avant l'établissement des lois de la physique quantique qui permettent (en utilisant les principes de la physique statistique) de justifier le troisième principe.