

Prévoir le sens d'évolution d'une transformation ; irréversibilité

Le second principe de la thermodynamique

I- Prévoir le sens d'évolution d'une transformation thermodynamique : de la nécessité d'introduire un second principe

1- Insuffisance du premier principe

À quelles informations nous donne accès le premier principe ?

- Il nous fournit une grandeur extensive et conservative : l'énergie totale.
- Il nous permet d'établir des bilans d'énergie, de calculer des travaux, des transferts thermiques entre le système et l'extérieur.
- Le premier principe s'applique entre deux états d'équilibre. Il faut déjà connaître l'état initial et final. Si on inverse l'état initial et final, on peut toujours appliquer le premier principe : il ne s'oppose pas à ce qu'une transformation soit irréversible.

Pourtant, de nombreuses expériences prouvent l'existence d'un sens unique d'évolution et l'impossibilité de certaines transformations :

- ✓ Goutte d'encre dans un verre d'eau ;
- ✓ 2 corps à températures différentes ;
- ✓ Expériences des palettes ;
- ✓ L'inexistence d'un moteur monotherme (cf chapitre suivant).

Application 1 : Échange d'énergie entre deux corps à température différente

On place, dans un calorimètre de capacité thermique négligeable, deux solides de capacité thermique respective C_1 et C_2 .

1- Les deux corps sont initialement aux températures respectives T_1 et $T_2 > T_1$. Déterminer la température finale T_f du système.

2- En déduire le transfert thermique échangé entre les deux corps. Dans quel sens a eu lieu ce transfert ?

3- On considère la transformation suivante :

i- à l'état initial, les deux corps sont à la température T_f ;

ii- à l'état final, les deux corps sont aux températures respectives T_1 et $T_2 > T_1$.

Le transfert thermique échangé entre les deux corps. Dans quel sens a eu lieu ce transfert ? Commenter.

Correction

1- Le système {corps 1+corps 2} est isolé thermiquement de l'extérieur. Il subit une transformation adiabatique. Dans le calorimètre, la transformation est également monobare.

D'après le premier principe pour les transformations monobares : $\Delta H = 0$.

Par extensivité de l'enthalpie : $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$

avec : $\Delta H_1 = C_1(T_f - T_1)$ et $\Delta H_2 = C_2(T_f - T_2)$. Donc : $T_f = \frac{C_1 T_1 + C_2 T_2}{C_1 + C_2}$.

On remarque que : $T_1 < T_f < T_2$.

2- Appliquons le premier principe monobare au système corps 1 seul :

$$\Delta H_1 = Q$$

Donc : $Q = C_1(T_f - T_1) > 0$

Le corps 1 reçoit effectivement du transfert thermique de la part du corps 2. Le système 2 chauffe le système 1.

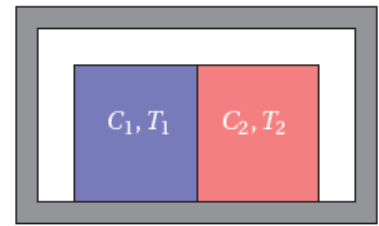
3- Il s'agit ici de la transformation inverse de la précédente. Les variations d'enthalpie des corps 1 et 2 sont les opposés des précédentes :

$$\Delta H'_1 = C_1(T_1 - T_f) = -\Delta H_1 \text{ et } \Delta H'_2 = C_2(T_2 - T_f) = -\Delta H_2$$

En appliquant le premier principe monobare au corps 1 seul

$$\Delta H'_1 = Q'$$

Donc : $Q' = C_1(T_1 - T_f) < 0$



Le corps 1 cède effectivement du transfert thermique de la part du corps 2. Le système 1 chauffe le système 2.

Remarque importante : ici, le transfert thermique va dans le sens opposé au sens naturel des transferts thermiques. Cette transformation est impossible ! Mais le premier principe ne l'exclue pas.

Introduction :

À quelles informations nous donne accès le premier principe ?

Il nous fournit une grandeur extensive et conservative : l'énergie totale.

Il nous permet d'établir des bilans d'énergie (cf. exercice ci-dessus), de calculer des travaux, des transferts thermiques entre le système et l'extérieur.

Le premier principe s'applique entre deux états d'équilibre interne. Il faut déjà connaître l'état initial et final.

Si on inverse l'état initial et final (cf. exercice ci-dessus), on peut toujours appliquer le premier principe : il ne s'oppose pas à ce qu'une transformation soit irréversible.

Pourtant, de nombreuses expériences prouvent l'existence d'un sens unique d'évolution et l'impossibilité de certaines transformations :

- ✚ Une goutte d'encre tombée dans un verre d'eau se diffuse dans toute l'eau, jamais elle ne se reconcentre en un point ;
- ✚ Deux corps à températures différentes, isolés de l'extérieur, tendent vers la même température (principe 0 de la thermodynamique), jamais ils ne tendent spontanément vers des températures différentes ;
- ✚ L'inexistence d'un moteur monotherme qui sera traité au chapitre suivant...

À retenir : Insuffisance du premier principe

Le premier principe ne permet pas

- ❖ de prévoir le sens d'évolution d'une transformation ;
- ❖ de déterminer le caractère réversible ou irréversible d'une transformation ;
- ❖ de prévoir la possibilité ou l'impossibilité d'une transformation ;
- ❖ de traduire la différence fondamentale entre un travail macroscopique (transfert ordonné d'énergie) et un transfert thermique (transfert microscopique et désordonné d'énergie).

2- Réversibilité ou irréversibilité d'une transformation thermodynamique

Définition

- Une transformation réversible est une transformation susceptible d'être inversée à la suite de modification progressive des contraintes du milieu extérieur, en permettant au système de retrouver son état initial en repassant par tous les états intermédiaires antérieurs.
Une transformation réversible est nécessairement une transformation passant par une succession d'état d'équilibre thermodynamique infiniment proches.

Réversible → équilibre thermodynamique à chaque instant

- À l'inverse, une transformation est irréversible s'il n'est pas possible de passer par tous les états intermédiaires antérieures.
Une transformation brutale, qui ne possède pas d'état d'équilibre intermédiaire, est nécessairement irréversible.
Transformation brutale → irréversible
- Causes d'irréversibilité
 - ✓ Une non uniformité = un gradient d'une grandeur d'état intensive (pression P , température T , concentration $[X]$...) ;
 - ✓ une réaction chimique se déroulant pendant la transformation ;

- ✓ la présence frottements fluides, frottement solides ;
- ✓ la présence d'effet Joule ou plus généralement de tout phénomène dissipatif ;
- ✓ la brutalité d'une transformation ;
- ✓ la présence d'un hystérésis qui, par définition, signifie que le chemin aller pour se rendre d'un état d'équilibre 1 à un état d'équilibre 2 n'est pas le même que le chemin retour (fréquent dans les cycles d'aimantation/désaimantation des matériaux ferromagnétiques).

À retenir : Modèle de la transformation réversible

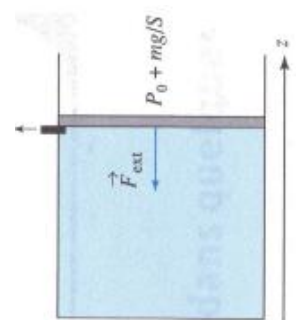
Pour pouvoir modéliser une transformation par une transformation réversible, il faut

- ✓ (Infiniment) lente pour annuler les frottements fluides ;
- ✓ mécaniquement réversible (pas de frottements solides) ;
- ✓ (Infiniment) lente pour passer par une succession d'états d'équilibre interne (P et T sont alors définis), on parle parfois de transformation quasi-statique ;
- ✓ aucune hétérogénéité de température, il y a équilibre thermique avec l'extérieur à tout instant ; aucune hétérogénéité de pression, il y a équilibre mécanique avec l'extérieur à tout instant ;
- ✓ aucun phénomène dissipatif, ni d'hystérésis.

Application 2 : Transformations réversibles ou non ?

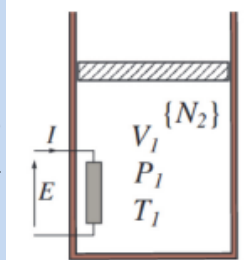
Pour chaque transformation décrite ci-dessous, dites si elle peut être modélisée par une transformation réversible ou non.

1- On considère une quantité de matière n de gaz parfait, enfermée dans un récipient aux parois diathermanes (qui laisse passer les transferts thermiques), fermé par un piston mobile de section S et de masse négligeable. Ce piston coulisse sans frottement. La pression régnant dans le milieu extérieur, notée P_0 , et la température extérieure, notée T_0 , sont supposées constantes. Le système est supposé à l'équilibre avant l'instant initial. À $t = 0$, on ajoute, grain par grain, une masse m de sable sur le piston. On attend que l'équilibre se fasse.



2- Même système, même états initial et final, mais m est ajoutée en une fois.

3- Un cylindre refermé par un piston contient un volume V_1 d'azote, à une pression initial P_1 et une température T_1 . Les parois sont calorifugées. L'élément chauffant électrique est allumé et un courant I y circule pendant une durée τ sous la tension E . L'azote se détend de manière isobare. Le piston coulisse sans frottement.



Solution

- 1- Cette première transformation rencontrée au chapitre précédent peut être modélisée par une transformation réversible : il n'y a pas de frottement n'y aucune source de dissipation et le grain par grain sous-entend une transformation suffisamment lente pour permettre l'équilibre mécanique à tout instant.
- 2- Si la masse est ajoutée en une seule fois, la transformation est brutale, elle ne peut plus être modélisée par une transformation réversible.
- 3- Il y a une résistance dans la troisième transformation. Ne cherchez plus, effet Joule ! la transformation est irréversible.

II- Une grandeur d'état extensive et non conservative pour décrire le sens d'évolution d'une transformation : l'entropie

1- Décrire le sens d'évolution spontané : le second principe de la thermodynamique

Pour prendre en compte le sens d'évolution d'un système et les phénomènes d'irréversibilité, on introduit une nouvelle grandeur d'état, extensive et non conservative : l'entropie S .

Cette grandeur doit être différente de \mathcal{E}_{tot} qui est conservative :

- ✓ pour un système isolé, on a : $\Delta \mathcal{E}_{tot} = 0$;
- ✓ pour un système fermé, on a : $\Delta \mathcal{E}_{tot} = \Delta \mathcal{E}_{échang} \Delta \mathcal{E}_{toté} = W + Q$.

On souhaite donc une grandeur non conservative qui, dans le sens spontané d'évolution :

- ✓ pour un système isolé, donne $\Delta S \geq 0$;
- ✓ pour un système fermé, donne : $\Delta S \geq S_{reçue}$.

Bref, qu'il se crée quelque part de l'entropie (du désordre ?). La réaction évoluera toujours spontanément vers le sens d'une création d'entropie ($\Delta S \geq S_{reçue}$).

2- Second principe de la thermodynamique

- i- On postule l'existence d'une grandeur extensive, appelée entropie, et notée S .
- ii- Cette grandeur est non conservative : la variation d'entropie ΔS d'un système fermé entre deux états d'équilibre thermodynamique interne est toujours supérieure à l'entropie reçue $S_{reçue}$:

$$\Delta S = S_{reçue} + S_{créée}$$

Avec : $S_{créée} \geq 0$, 0 l'entropie créée.

- iii- L'entropie est une fonction d'état : elle s'exprime à l'aide d'un très petit nombre de paramètre d'état et sa variation ne dépend que de l'état initial et de l'état final du système.

Remarques très importantes

- D'après 1 : S est extensive

$$S(\Sigma_1 \cup \Sigma_2) = S(\Sigma_1) + S(\Sigma_2) \quad \underbrace{S(\Sigma_1 \cap \Sigma_2)}_{\text{si les systèmes se recoupent}}$$

- D'après 2 : l'entropie créée est toujours positive
- ✓ Le système évolue spontanément dans le sens où $S_{\text{créée}}$ est positive ;
- ✓ Une transformation où $S_{\text{créée}} < 0$ est impossible.
- D'après 2 : le second principe s'applique (comme le premier) entre deux états d'équilibre thermodynamique interne.
- D'après 2 : l'entropie d'un système isolé ne peut que croître
- ✓ $\Delta S_{\text{isolé}} > 0$;
- ✓ Le système évolue spontanément dans le sens où $S_{\text{isolé}}$ croît ;
- ✓ Une transformation où $S_{\text{isolé}}$ décroît est impossible.
- D'après 3 : l'entropie d'un système est une fonction d'état, sa variation ne dépend pas du chemin suivi : $\Delta S = S_F - S_I$
Mais $S_{\text{créée}}$ et $S_{\text{reçue}}$ si !
- Au cours d'une transformation avec équilibre thermodynamique à tout instant, le second principe peut s'écrire de façon infinitésimale :

$$dS = \delta S_{\text{créée}} + \delta S_{\text{reçue}}$$

- L'entropie s'exprime en Joule par Kelvin ($J.K^{-1}$). Nous verrons pourquoi au paragraphe suivant.
- Soit une transformation **réversible** d'un état d'équilibre 1 à un état d'équilibre 2. D'après le second principe :

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} \geq S_{\text{reçue}} \quad \text{et} \quad \Delta S_{2 \rightarrow 1} \geq -S_{\text{reçue}}$$

or, S est une fonction d'état : $\Delta S_{1 \rightarrow 2} = -\Delta S_{2 \rightarrow 1}$ donc :

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} \geq S_{\text{reçue}} \quad \text{et} \quad \Delta S_{2 \rightarrow 1} \geq -S_{\text{reçue}}$$

c'est-à-dire :

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} \geq S_{\text{reçue}} \quad \text{et} \quad \Delta S_{1 \rightarrow 2} \leq S_{\text{reçue}}$$

et ça n'est possible que si $\Delta S_{1 \rightarrow 2} = S_{\text{reçue}}$

Une transformation est réversible si : $\Delta S = S_{\text{reçue}}$ et donc si $S_{\text{créée}} = 0$.

Transformation réversible : $S_{\text{créée}} = 0$ et $\Delta S = S_{\text{reçue}}$

- Pour l'instant, on ne sait pas calculer S , ni $S_{\text{reçue}}$, ni $S_{\text{créée}}$...

- Au cours d'une transformation avec équilibre thermodynamique à tout instant, le second principe peut s'écrire de façon infinitésimale :

$$dS = \delta S_{re\dot{c}ue} + \delta S_{cr\acute{e}e\acute{e}}$$

- L'entropie s'exprime en Joule par Kelvin ($J.K^{-1}$). Nous verrons pourquoi au paragraphe suivant.
- Soit une transformation réversible d'un état d'équilibre 1 à un état d'équilibre 2. D'après le second principe :

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} \geq S_{re\dot{c}ue} \text{ et } \Delta S_{2 \rightarrow 1} \geq -S_{re\dot{c}ue}$$

Or, S est une fonction d'état : $\Delta S_{1 \rightarrow 2} = -\Delta S_{2 \rightarrow 1}$

Donc : $\Delta S_{1 \rightarrow 2} \geq S_{re\dot{c}ue} \text{ et } -\Delta S_{1 \rightarrow 2} \geq -S_{re\dot{c}ue}$

C'est-à-dire : $\Delta S_{1 \rightarrow 2} \geq S_{re\dot{c}ue} \text{ et } \Delta S_{1 \rightarrow 2} \leq S_{re\dot{c}ue}$

Et ça n'est possible que si $\Delta S_{1 \rightarrow 2} = S_{re\dot{c}ue}$

Une transformation est réversible si : $\Delta S = S_{re\dot{c}ue}$ et donc si : $S_{cr\acute{e}e\acute{e}} = 0$.

Transformation est réversible : $S_{cr\acute{e}e\acute{e}} = 0$, et $\Delta S = S_{re\dot{c}ue}$

Pour l'instant, on ne sait pas calculer S, ni $S_{re\dot{c}ue}$, ni $S_{cr\acute{e}e\acute{e}}$...

À retenir : L'entropie et le second principe

- Comme l'énergie interne, on retiendra
 - ✓ l'extensivité de l'entropie ;
 - ✓ que l'entropie est une fonction d'état ;
- comme pour le premier principe, on retiendra
 - ✓ que le second principe s'applique à un système fermé;
 - ✓ que le second principe s'applique entre deux états d'équilibre thermodynamique interne ;
 - ✓ que le second principe sépare à gauche la variation d'une fonction d'état (indépendant du chemin suivi) et à droite des grandeurs reçues et créées (dépendant du chemin suivi)
- à la différence de l'énergie interne,
 - ✓ l'entropie n'est pas conservative ;
 - ✓ la variation d'entropie est toujours supérieure (ou égale) à l'entropie reçue ;
 - ✓ l'entropie créée est nulle pour une transformation réversible.

Formulations variationnelles du second principe

- La variation infinitésimale d'entropie dS d'un système fermé entre deux états d'équilibre thermodynamique interne infiniment proche est supérieure ou égale à l'entropie élémentaire reçue $\delta S_{reçue}$

$$dS = \delta S_{reçue} + \delta S_{créée} \geq \delta S_{reçue}$$

- Au cours d'une transformation avec équilibre thermodynamique interne à tout instant, la dérivée temporelle de l'entropie d'un système fermé est supérieure ou égale à l'entropie reçue par unité de temps

$$\frac{dS}{dt} = \frac{\delta S_{reçue}}{dt} + \frac{\delta S_{créée}}{dt} \geq \frac{\delta S_{reçue}}{dt}$$

III- Liens entre entropie, enthalpie et énergie interne :

1- Les définitions de la température et de la pression thermodynamiques

Démonstration (Pour comprendre d'où ça vient)

L'entropie étant une fonction d'état, S et V peuvent être utilisés comme grandeurs d'état indépendantes pour décrire un système thermodynamique monophasé et divariant.

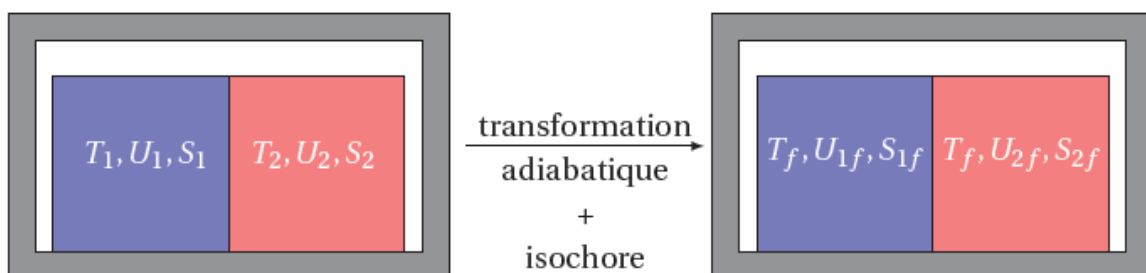
Ainsi la différentielle totale de l'énergie interne d'un système $U(S, V)$ peut s'exprimer :

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

Soient deux systèmes à des températures différentes.

On les met en contact, isolés de l'extérieur.

D'après le principe 0 de la thermodynamique, si : $T_{i,1} > T_{i,2}$, le sens d'évolution de la réaction est connu : T_1 diminue et T_2 augmente jusqu'à s'égaliser.



Par application du premier principe sur les deux systèmes : $dU_1 + dU_2 = 0$

Par application du second principe sur les deux systèmes : $dS_1 + dS_2 \geq 0$

Or d'après la première loi de Joule (si GP) ou l'équivalent pour des phases condensées idéales $dU_1 < 0$ et $dU_2 > 0$, car T_1 diminue et T_2 augmente. Donc :

$$\begin{aligned} \frac{dS_1}{dU_2} + \frac{dS_2}{dU_2} &\geq 0 \Leftrightarrow -\frac{dS_1}{dU_1} + \frac{dS_2}{dU_2} \geq 0 \\ \Leftrightarrow \frac{dS_2}{dU_2} &\geq \frac{dS_1}{dU_1} \Leftrightarrow \frac{dU_2}{dS_2} \leq \frac{dU_1}{dS_1} \end{aligned}$$

donc le critère : $\frac{dU_2}{dS_2} \leq \frac{dU_1}{dS_1}$, joue le même rôle que $T_2 < T_1$ dans la prévision du sens d'évolution spontanée de la transformation. monophasé et divariant

Définition de la température thermodynamique

On pose donc la température thermodynamique T_{th} :

$$T_{th} = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \text{ en K}$$

Remarques

- On montre que, dans le cas d'un gaz parfait, la température thermodynamique s'identifie avec la température cinétique (c'est le minimum!).
- C'est une définition plus générale de la température.
- On en déduit que S s'exprime en joule par kelvin ($J \cdot K^{-1}$).
- Cette définition autorise des températures négatives ! Ces températures ne sont cependant pas mesurables avec un thermomètre.

Définition de la pression thermodynamique

Maintenant qu'on sait que S est homogène à une énergie par unité de température, il vient que :

$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S$: est homogène à une pression.

Définition de la pression thermodynamique

On pose donc la pression thermodynamique : $P_{th} = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S$ en Pa

Remarques

- On montre que, dans le cas d'un gaz parfait, la pression thermodynamique s'identifie avec la pression cinétique (c'est, là aussi, le minimum !)
- C'est une définition plus générale de la pression. Elle s'applique aussi au phase condensée.

- Origine du signe - : si la transformation est adiabatique, quand le volume diminue la température augmente, donc U aussi (on a apporté du travail). Donc $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S < 0$. Or P doit être positif. D'où le -.

2- Liens entre entropie, enthalpie et énergie interne

On en déduit donc deux relations permettant de calculer la variation infinitésimale d'entropie, et donc par intégration, la variation d'entropie :

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

Soit en permutant, on obtient **la première identité thermodynamique** :

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV$$

L'entropie peut ainsi s'exprimer en fonction de l'énergie interne U et du volume V : $S(U, V)$.

Toutefois il est souvent commode d'effectuer un passage des variables (U, V) à (H, P) en introduisant la définition de l'enthalpie $H = U + PV$ dans **la première identité thermodynamique** :

$$dH = dU + PdV + VdP \Rightarrow dH = TdS - PdV + PdV + VdP$$

Cela conduit à la **deuxième identité thermodynamique**,

$$dH = TdS + VdP$$

Soit en permutant :

$$dS = \frac{1}{T}dH - \frac{V}{T}dP$$

Identités thermodynamiques

- Première identité thermodynamique :

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

- Seconde identité thermodynamique :

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

- Ces identités permettent de calculer, par intégration, la variation d'entropie.

Remarques

- Les identités thermodynamiques permettent de calculer la variation d'entropie ΔS par intégration. C'est comme le premier principe. Le premier principe ne sert pas à calculer ΔU ! Ce sont des relations type lois de Joule qui le permettent. Le premier principe sert à calculer des transferts thermiques. Le second principe ne sert pas à calculer ΔS ! Ce sont les identités thermodynamiques qui le permettent. Le second principe sert à calculer l'entropie créée, comme nous le verrons plus loin.
- Une intégration nécessite que T et P soient définis à chaque instant. Or ce n'est pas toujours le cas. Ce n'est pas grave, S étant une fonction d'état, peu importe le chemin choisi pour calculer ΔS , pourvu qu'il parte de l'état initial et arrive à l'état final. On choisit donc un chemin fictif réversible pour calculer ΔS .
- On en sait pas encore calculer $S_{reçue}$ ni $S_{créée}$.
- La philosophie du nouveau programme sera plutôt de vous donner l'expression de ΔS , plutôt que de la calculer. Mais vous saurez d'où ça vient.

3- Exemple de calcul de variation d'entropie : cas de la phase condensée

Démonstration

Hypothèses : le système est une phase condensée incompressible et indilatable de capacité thermique C évoluant entre deux états d'équilibre I et F .

Pour calculer les variations des fonctions d'état énergie interne U et entropie S , on choisit un chemin avec équilibre thermodynamique interne à tout instant. La variation infinitésimale d'énergie interne est donnée par :

$$dU = CdT$$

D'après la première identité thermodynamique :

$$dU = TdS - PdV$$

Or : $dV = 0$ pour une phase condensée incompressible et indilatable, donc :

$$dU = TdS = CdT$$

et donc :

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

En intégrant entre les états d'équilibre I et F :

$$\Delta S = C \ln \left(\frac{T_F}{T_I} \right)$$

Application 3 : Création d'entropie lors de la mise en contact de deux solides de températures différentes

On met en contact deux solides de capacités thermiques respectives C_1 et C_2 et de température initiale $T_{1,i}$ et $T_{2,i}$. On les isole de l'extérieur.

- 1- Déterminer la température finale des deux solides.
- 2- Déterminer la variation d'entropie du système composé des deux solides.
- 3- En déduire l'entropie créée et le caractère réversible ou non de la réaction

Solution

1- D'après le premier principe appliqué au système {solide 1+solide 2} isolé et macroscopiquement au repos, entre les deux états d'équilibre initial et final : $\Delta U = 0$

Par extensivité de l'énergie interne : $\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2$

La variation d'énergie interne d'une phase condensée est donnée par : $\Delta U_k = C_k(T_F - T_{i,k})$, donc :

$$C_1(T_F - T_{i,1}) + C_2(T_F - T_{i,2}) = 0$$

Finalement :

$$T_F = \frac{C_1 T_{i,1} + C_2 T_{i,2}}{C_1 + C_2}$$

La température est la moyenne des températures pondérée par les capacités thermiques.

2- Par extensivité de l'entropie

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$$

On a montré que la variation d'entropie d'une phase condensée vaut : $\Delta S_k = C_k \ln\left(\frac{T_F}{T_{i,k}}\right)$

Donc :

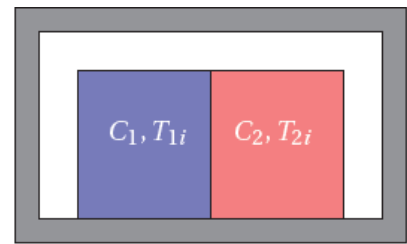
$$\Delta S = C_1 \ln\left(\frac{T_F}{T_{i,1}}\right) + C_2 \ln\left(\frac{T_F}{T_{i,2}}\right)$$

3- D'après le second principe appliqué au système 1+2 entre les deux états d'équilibre :

$$\Delta S = S_{créée} + S_{reçue}$$

or le système est isolé, donc : $S_{reçue} = 0$. D'où :

$$S_{créée} = \Delta S = C_1 \ln\left(\frac{T_F}{T_{i,1}}\right) + C_2 \ln\left(\frac{T_F}{T_{i,2}}\right) > 0$$



La transformation est irréversible. Elle n'est réversible que si $T_{i,1} = T_{i,2}$.

Conclusion : Une inhomogénéité de température est toujours source d'irréversibilité.

IV-Exemple de calcul de variation d'entropie : cas du gaz parfait

Hypothèses : Le système est composé de n moles de gaz parfait, avec constante de Laplace : $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$ évoluant entre deux états d'équilibre I et F.

Pour calculer les variations des fonctions d'état énergie interne U et entropie S , on choisit un chemin avec équilibre thermodynamique interne à tout instant.

La variation infinitésimale d'énergie interne est donnée par la première loi de Joule :

$$dU = C_V dT = \frac{nR}{\gamma - 1} dT$$

D'après la première identité thermodynamique :

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV = \frac{nR}{\gamma - 1} \frac{dT}{T} + P \frac{dV}{T}$$

D'après l'équation d'état des gaz parfaits : $PV = nRT \Rightarrow \frac{P}{T} = \frac{nR}{V}$

D'où :

$$dS = \frac{nR}{\gamma - 1} \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} \quad (1)$$

La variation infinitésimale d'enthalpie est donnée par la seconde loi de Joule :

$$dH = C_P dT = \frac{n\gamma R}{\gamma - 1} dT$$

D'après la deuxième identité thermodynamique

$$dH = TdS + VdP \Leftrightarrow dS = \frac{1}{T} dH - \frac{V}{T} dP = \frac{n\gamma R}{\gamma - 1} \frac{dT}{T} - \frac{V}{T} dP$$

D'après l'équation d'état des gaz parfaits : $PV = nRT \Rightarrow \frac{V}{T} = \frac{nR}{P}$

D'où :

$$dS = \frac{n\gamma R}{\gamma - 1} \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P} \quad (2)$$

En utilisant la combinaison linéaire : $\gamma(1) - (2)$ donne une troisième expression :

$$dS = \frac{nR}{\gamma - 1} \frac{dP}{P} + \frac{nR\gamma}{\gamma - 1} \frac{dV}{V} \quad (3)$$

$$dS = \frac{nR}{\gamma - 1} \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} \quad (1)$$

$$dS = \frac{n\gamma R}{\gamma - 1} \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P} \quad (2)$$

$$dS = \frac{nR}{\gamma - 1} \frac{dP}{P} + \frac{nR\gamma}{\gamma - 1} \frac{dV}{V} \quad (3)$$

En intégrant ces relations entre les états d'équilibre I et F ;

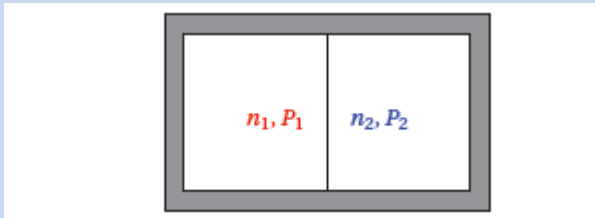
$$\Delta S = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln \left(\frac{T_F}{T_i} \right) + nR \ln \left(\frac{V_F}{V_i} \right) \quad (1)$$

$$\Delta S = \frac{n\gamma R}{\gamma - 1} \ln \left(\frac{T_F}{T_i} \right) - nR \ln \left(\frac{P_F}{P_i} \right) \quad (2)$$

$$\Delta S = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln \left(\frac{P_F}{P_i} \right) + \frac{nR\gamma}{\gamma - 1} \ln \left(\frac{V_F}{V_i} \right) \quad (3)$$

Application 4 : Mélange de deux gaz à pression différente

Soit une enceinte calorifugée, isolée de l'extérieure, séparée en deux compartiments de même volume V , comportant respectivement n_1 mole et n_2 mole de gaz parfait à une température T_0 aux pressions P_1 et P_2 respectivement.



À l'instant initial, on enlève la paroi séparant les deux systèmes.

- 1- Déterminer l'état final (P_F, V_F, T_f) .
- 2- Calculer la variation d'entropie du système {gaz 1 + gaz 2} isolé.
- 3- En déduire l'entropie créée et le caractère réversible ou non de la réaction.

Solution

1- D'après l'équation des gaz parfaits, à l'état initial : $n_1 = \frac{P_1 V}{RT_0}$ et $n_2 = \frac{P_2 V}{RT_0}$ et à l'état final : $P_F V_F = n_F R T_F$

avec : $V_F = 2V$ et $n_F = n_1 + n_2$.

D'après le premier principe : $\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = \frac{n_1 R}{\gamma - 1} \Delta T + \frac{n_2 R}{\gamma - 1} \Delta T = 0$

d'où : $\Delta T = 0$. Donc $P_F = \frac{P_1 + P_2}{2}$, $T_F = T_0$ et $V_F = 2V_0$

2- Par extensivité de l'entropie : $dS = dS_1 + dS_2$

Pour un gaz parfait, on a montré que la variation d'entropie vaut (relation 2) : $\Delta S_k = 0 - n_k R \ln \left(\frac{P_F}{P_k} \right)$. Donc :

$$\Delta S = -n_1 R \ln \left(\frac{P_1 + P_2}{2P_1} \right) - n_2 R \ln \left(\frac{P_1 + P_2}{2P_2} \right) = -\frac{P_1 V}{RT_0} \ln \left(\frac{P_1 + P_2}{2P_1} \right) - \frac{P_2 V}{RT_0} \ln \left(\frac{P_1 + P_2}{2P_2} \right)$$

3- D'après le second principe :

$$\Delta S = S_{créée} + S_{reçue}$$

or le système est isolé, donc $S_{reçue} = 0$, d'où :

$$S_{créée} = -\frac{P_1 V}{RT_0} \ln \left(\frac{P_1 + P_2}{2P_1} \right) - \frac{P_2 V}{RT_0} \ln \left(\frac{P_1 + P_2}{2P_2} \right) > 0$$

La transformation est irréversible. Elle n'est réversible que si : $P_1 = P_2$.

Conclusion : Une inhomogénéité de pression est toujours source d'irréversibilité.

V- Calculs des entropies créée et reçue

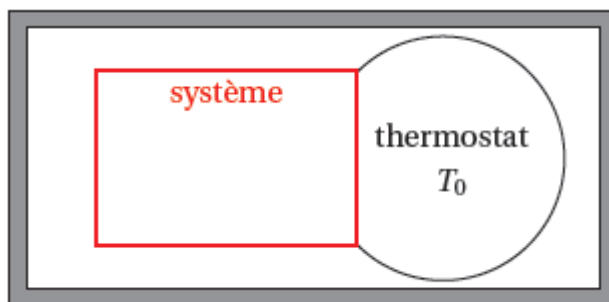
1- Lien entre entropie reçue ($S_{reçue}$) et transfert thermique Q

Définition

Rappel : un thermostat ou source idéale de chaleur est un système dont la température reste constante. Il est suffisamment grand pour évoluer de manière isochore et pour considérer ses capacités thermiques infinies.

Démonstration (Pour comprendre d'où ça sort)

On met en contact une source idéale de chaleur à T_0 et notre système.



Premier principe appliqué au thermostat (évoluant de manière isochore, donc $\delta W = 0$) :

$$dU_{th} = \delta Q_{sys \rightarrow th}$$

D'après la première identité thermodynamique (isochore donc $dV = 0$) :

$$dU_{th} = T_0 dS_{th} = \delta Q_{sys \rightarrow th}$$

La variation d'entropie de la source vaut donc :

$$dS_{th} = \frac{\delta Q_{sys \rightarrow th}}{T_0} = -\frac{\delta Q_{th \rightarrow sys}}{T_0} \text{ car } \delta Q_{sys \rightarrow th} = -\delta Q_{th \rightarrow sys}$$

Bilan d'entropie de l'univers {système + thermostat}

$$dS_{Univers} = dS_{th} + dS_{sys}$$

Or, second principe appliqué à l'univers :

$$dS_{Univers} \geq 0 \Leftrightarrow dS_{th} + dS_{sys} \geq 0$$

d'où :

$$dS_{sys} \geq \frac{\delta Q_{th \rightarrow sys}}{T_0}$$

Et dans le cas où la transformation est **réversible** :

$$dS_{sys} = \frac{\delta Q_{th \rightarrow sys}}{T_0}$$

D'après le second principe appliqué au système uniquement dans **le cas de la transformation réversible** :

$$dS_{sys} = \delta S_{re\acute{c}ue}$$

Par identification :

$$\delta S_{re\acute{c}ue} = \frac{\delta Q_{th \rightarrow sys}}{T_0}$$

Définition

La quantité $\frac{\delta Q_{th \rightarrow sys}}{T_0}$: correspondant à l'échange thermique entre le thermostat de température T_0 et le système, sera appelée entropie reçue :

$$\delta S_{re\acute{c}ue} = \frac{\delta Q_{th \rightarrow sys}}{T_0} \text{ en } J.K^{-1}$$

Plus généralement, T_0 est la température à l'interface / à la frontière entre système la source de chaleur.

Remarques

- Cette définition est généralisable au cas où l'extérieur n'est pas un thermostat.

$$\delta S_{re\dot{c}ue} = \frac{\delta Q_{ext \rightarrow sys}}{T_{fronti\grave{e}re \ sys \rightarrow ext}}$$

Dans ce cas la température considérée est celle de **l'interface entre le système et la source idéale ou non de chaleur**.

- Dans le cas où le système est en contact avec plusieurs sources de chaleurs, il échangera de l'entropie avec chacun

$$\delta S_{re\dot{c}ue} = \sum \frac{\delta Q_i}{T_i}$$

où T_i est la température aux interfaces entre système et sources de chaleurs.

- On trouve l'entropie reçue lors d'une transformation finie en intégrant cette relation

$$S_{re\dot{c}ue} = \int_{EI}^{EF} \frac{\delta Q}{T}$$

Attention : l'entropie reçue dépend du chemin suivi !!

- Interprétation microscopique : Un échange de chaleur modifie l'agitation thermique et donc le désordre. Un apport de chaleur augmente l'agitation thermique, donc augmente le désordre et donc augmente l'entropie.

Application 5 : Entropie reçue par l'eau d'une bouilloire

Une masse d'eau liquide de 1kg à la température initiale $T_1 = 15\text{ }^{\circ}\text{C}$ est placée en contact avec une source idéale de chaleur à $T_2 = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$. On attend l'équilibre thermique.

- 1- Déterminer le transfert thermique reçue par l'eau de la part de la source.
- 2- En déduire l'entropie reçue par l'eau de la part de la source.

Solution

- 1- Appliquons le premier principe à l'eau entre les deux états d'équilibre :

$$\Delta \mathcal{E} = W + Q$$

Or l'eau est macroscopiquement au repos : $\Delta \mathcal{E}_m = 0$ car $j \neq 0$ et elle est incompressible et indilatable : $\Delta V = 0$ donc $W = 0$. Sa variation d'énergie interne est :

$$\Delta U = mc_{eau}(T_2 - T_1)$$

D'où, le transfert thermique reçue vaut :

$$Q = \Delta U = mc_{eau}(T_2 - T_1) = 3,1 \times 10^5 \text{ J}$$

- 2- Par définition de l'entropie échangée

$$S_{re\grave{c}ue} = \int_{EI}^{EF} \frac{\delta Q}{T_{ext}}$$

Or, la transformation est monotherme : ($T_{ext} = T_2 = Cte$), donc :

$$S_{re\grave{c}ue} = \frac{1}{T_2} \int_{EI}^{EF} \delta Q = \frac{Q}{T_2}$$

Finalement

$$S_{re\grave{c}ue} = \frac{mc_{eau}(T_2 - T_1)}{T_2} = 8,6 \times 10^2 \text{ J.K}^{-1}$$

2- Entropie créée et source d'irréversibilité

Méthode : Calculer l'entropie créée et déterminer le caractère réversible d'une transformation

Pour calculer l'entropie créée, on utilise le second principe :

$$S_{cr\acute{e}ee} = \Delta S - S_{re\grave{c}ue}$$

- positive si et seulement la transformation est irréversible ;
- nulle si et seulement la transformation est réversible ;
- négative si je me suis trompé.

À retenir : Analogie entre les deux principes

$\underbrace{\Delta U}_{fct\ d'\acute{e}tat} = \underbrace{W + Q}_{grandeurs\ \acute{e}chang\acute{e}e}$ <p>ΔU ne dépend pas du chemin suivi ΔU se calcule par les lois de Joule ou autre</p> <p>W et Q dépendent du chemin suivi</p> <p>W se calcule par l'intégrale : $W = - \int P_{ext} dV$</p> <p>Q se déduit du premier principe : $Q = \Delta U - W$</p>	$\underbrace{\Delta S}_{fct\ d'\acute{e}tat} = \underbrace{S_{re\grave{c}ue} + S_{cr\acute{e}ee}}_{grandeurs\ \acute{e}chang\acute{e}e}$ <p>ΔS ne dépend pas du chemin suivi ΔS se calcule par les identités thermodynamiques</p> <p>$S_{re\grave{c}ue}$ et $S_{cr\acute{e}ee}$ dépendent du chemin suivi</p> <p>$S_{re\grave{c}ue}$ se calcule par l'intégrale : $S_{re\grave{c}ue} = \int \frac{\delta Q}{T_{ext}}$</p> <p>$S_{cr\acute{e}ee}$ se déduit du second principe : $S_{cr\acute{e}ee} = \Delta S - S_{re\grave{c}ue}$</p>
---	--

Application 6 : Entropie créée pour l'eau d'une bouilloire

On reprend l'application précédente.

- 1- Déterminer la variation d'entropie de l'eau.
- 2- En déduire l'entropie créée au cours de la transformation. Conclure sur sa réversibilité.

Solution

1- On a montré, pour une phase condensée, que la variation d'entropie vaut

$$\Delta S = mc_{eau} \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = 9,7 \times 10^2 J.K^{-1}$$

2- D'après le second principe

$$S_{créée} = \Delta S - S_{reçue} = mc_{eau} \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) - \frac{mc_{eau}(T_2 - T_1)}{T_2} = 1,0 \times 10^2 J.K^{-1}$$

L'entropie créée est strictement positive, la transformation est irréversible. En effet, il y a une inhomogénéité de température à l'état initial ($T_1 < T_2$).

Comment faire un bilan d'entropie ?

Méthode : Faire un bilan d'entropie

Les étapes nécessaires pour faire un bilan d'entropie :

- i- Je défini le système, je fais un schéma où je l'entoure.
- ii- Je décris la transformation et précise les hypothèses ; je décris les états initial et final.
- iii- Je calcule la variation d'entropie ΔS à l'aide des identités thermodynamique ou de tables thermodynamiques.
- iv- je calcule de l'entropie reçue $S_{reçue}$ à partir du premier principe et de la déduction de $Q_{reçue}$ (donc nécessité d'un bilan d'énergie préalable).
- v- je calcule de l'entropie créée par application du second principe.
- vi- je conclus sur la réversibilité de la transformation et sur la/les causes d'irréversibilité le cas échéant.