

Chapitre 2. Deuxième principe de la thermodynamique

2. Deuxième principe de la thermodynamique

Introduction

Nous avons vu que le premier principe de la thermodynamique généralisait le concept d'énergie mécanique par celui d'énergie totale, seule grandeur énergétique conservative. Dans ce contexte, le travail et la chaleur sont apparus comme des échanges d'énergie qui peuvent se transformer l'un en l'autre. Cependant, on a noté une différence importante entre travail et chaleur : le travail est un échange d'énergie lié aux forces macroscopiques qui s'exercent sur la surface du système, alors que la chaleur est un échange d'énergie qui peut exister en l'absence de ces forces. Le deuxième principe souligne précisément cette différence.

Historiquement, il existe plusieurs énoncés du deuxième principe de la thermodynamique, en général reliés au fonctionnement des machines thermiques, ce qui est compréhensible puisqu'ils sont issus de réflexions menées au début de l'ère industrielle, entre 1810 et 1860.

Cependant, comme ce principe dépasse largement le cadre restreint des machines thermiques, nous avons choisi une présentation plus récente et plus générale proposée par le chimiste belge I. Prigogine dans les années 1950. Cette présentation introduit une grandeur d'état extensive non conservative, l'entropie S .

2.1 Énoncé de Prigogine (1950) :

Pour tout système fermé, il existe une fonction des variables d'état, extensive, non conservative, appelée *entropie* S , telle que sa variation, entre deux dates successives t_1 et $t_2 > t_1$, s'écrive :

$$\Delta S = S^r + S^p \text{ avec } S^r = \int \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} \text{ et } S^p \geq 0 \quad (2.1)$$

S^p étant la production d'entropie.

Le terme d'échange S^r est directement relié à la chaleur reçue à travers la surface du système. Quant au terme de production, il a le même signe que l'intervalle de temps (t_2-t_1) ; c'est donc lui qui détermine la flèche du temps, permet de qualifier d'irréversibles les phénomènes réels et fournit une interprétation macroscopique du concept d'entropie.

Le cas limite $S^p = 0$ correspond à des transformations dites réversibles pour lesquelles $\Delta S = S^r$.

2.2 Bilans particuliers

Le bilan entropique précédent (de Prigogine) suggère de considérer deux cas particuliers importants d'évolutions réelles : système isolé et système en régime stationnaire.

1) Système isolé : $S^r = 0$

Pour un système isolé, on a :

$$\Delta S = S^p \geq 0$$

Par conséquent, l'entropie d'un système isolé ne peut qu'augmenter ; l'évolution du système cesse lorsque son entropie est maximale : il est alors en équilibre.

2) Système en régime stationnaire : $\Delta S = 0$

Lorsque le système est en régime stationnaire, son entropie est constante. Donc :

$$S^r + S^p = 0 \Leftrightarrow S^r \leq 0$$

Ce qui traduit une compensation de l'entropie reçue par une production continue d'entropie.

2.3 Causes d'irréversibilité

Il existe plusieurs causes d'irréversibilité, c'est-à-dire de production d'entropie S^p .

La première de ces causes est constituée par l'ensemble des forces de frottement visqueux ou solide dont le travail se transforme systématiquement en énergie interne ou en chaleur.

La seconde est, en l'absence de force de champs extérieurs, la non-uniformité des grandeurs intensives dans le système, par exemple la densité de particules, la température ou la pression.

Par exemple, si le nombre de particules par unité de volume n'est pas le même d'un point à l'autre d'un système, on observe un flux de diffusion de particules, fondamentalement irréversible. De même, si l'on met en contact deux corps de

températures différentes, on constate un transfert thermique du corps chaud vers le corps froid.

2.4 Énoncés historiques du deuxième principe

A. Théorème de Carnot (1824) :

"Toutes les machines diathermes réversibles ont une même efficacité maximale qui ne dépend que des températures des sources".

B. Énoncé de Clausius (1850) :

"La chaleur ne passe pas spontanément d'un corps froid à un corps chaud".

Pour établir cette affirmation à partir de l'énoncé de base, considérons un système S isolé constitué de deux systèmes S_c et S_f , de températures respectives T_c et $T_f < T_c$, pouvant échanger par contact de l'énergie uniquement sous forme thermique (voire la figure ci-dessous).

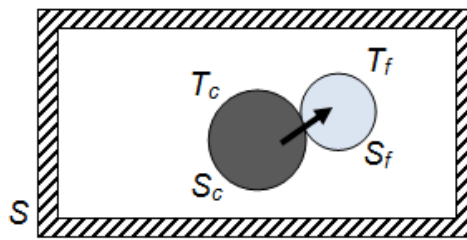


Figure 1.6 Système isolé constitué de deux sous systèmes.

Les bilans énergétique et entropique appliqués à S , entre deux instants successifs voisins, donnent :

$$dU = 0 \text{ avec } dU = dU_c + dU_f = \delta Q_c + \delta Q_f \quad (2.2)$$

Et, puisque l'irréversibilité est due uniquement à la mise en contact des surfaces des deux systèmes de températures différentes :

$$dS = \delta S^p > 0 \text{ avec } dS = \delta S_c + \delta S_f = \frac{\delta Q_c}{T_c} + \frac{\delta Q_f}{T_f} \quad (2.3)$$

Il en résulte que, les quantités de chaleur δQ_c et δQ_f reçues par S_c et S_f étant opposées :

$$\delta Q_f \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_c} \right) > 0 \quad (2.4)$$

Comme $T_c > T_f$, $\delta Q_f = -\delta Q_c > 0$: le corps le plus chaud, S_c cède de la chaleur au corps le plus froid S_f .

Remarque importante : Il est certes possible de transférer, sous forme de chaleur, de l'énergie d'un corps froid à un corps chaud, mais de façon non spontanée, c'est-à-dire en fournissant du travail ou de la chaleur ; c'est ainsi que fonctionnent les réfrigérateurs et les pompes à chaleur.

C. Énoncé de Thomson

"Un système en contact avec une seule source ne peut, au cours d'un cycle, que recevoir du travail et fournir de la chaleur".

Pour établir cet énoncé, appliquons au système les bilans énergétique et entropique après un cycle. En désignant par Q et W la chaleur et le travail reçus et T_s la température de la source, on obtient, pour une évolution cyclique réelle :

$$\Delta E_{tot} = 0 = W + Q \quad \text{et} \quad \Delta S = 0 = \frac{Q}{T_s} + S^p \quad \text{avec} \quad S^p \geq 0 \quad (2.5)$$

Il en résulte, puisque $T_s > 0$, que $Q < 0$ et $W > 0$, ce qui confirme l'énoncé de Thomson.

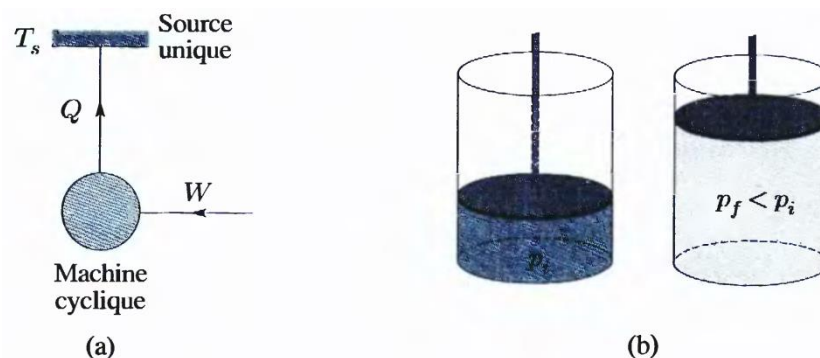


Figure 1.5 Schémas confirment l'énoncé de Thomson.

Remarque :

- 1) Si l'évolution est réversible, $S^p = 0$, ce qui entraîne $Q = 0$ et $W = 0$.
- 2) Un gaz parfait qui se détend dans un piston, d'une pression $P_i = 10\text{bar}$ à la pression finale atmosphérique ($P_f = 1\text{bar}$), tout en gardant la température de la

source unique qu'est le milieu extérieur, reçoit de la chaleur et fournit du travail : $Q > 0$ et $W < 0$. Cependant, l'évolution n'est pas cyclique : elle s'arrête lorsque la pression du gaz atteint la valeur de la pression atmosphérique.

Exemple

On chauffe, à l'aide d'une source thermique, de température $T_s = 600$ K, une mole de cuivre solide, de telle sorte que la température du matériau passe de la valeur $T_a = 293$ K à la température finale $T_f = 320$ K. Sa variation de volume est négligeable et sa capacité thermique molaire égale à $3R$. Effectuer le bilan entropique.

Solution

Le bilan entropique s'écrit : $\Delta S = S^r + S^p$ où ΔS est obtenu en imaginant un chemin réversible entre les états initial et final. Les variations de volume du solide étant négligeables, il vient :

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T} = \int_{T_0}^{T_f} C \frac{dT}{T} = C \ln\left(\frac{T_f}{T_0}\right) = 2,19 J.K^{-1}$$

Quant à l'entropie reçue, elle vaut :

$$S^r = \int \frac{\delta Q}{T_s} = \frac{Q}{T_s} \text{ avec } Q = \Delta U = C(T_f - T_0)$$

On en déduit : $S^r = \frac{C\Delta T}{T_s} = 1,12 J.K^{-1}$ et $S^p = \Delta S - S^r = 1,07 J.K^{-1}$

2.5 Évolutions réversibles

Il convient d'abord de préciser les définitions d'un état stationnaire et d'un état d'équilibre.

2.5.1 État stationnaire

L'état thermodynamique d'un système est stationnaire si les paramètres macroscopiques qui définissent son état (volume, énergie, température, pression, etc.) n'évoluent pas au cours du temps, malgré une production d'entropie $S^p > 0$:

$$\Delta S = S^r + S^p = 0 \Leftrightarrow S^r = -S^p$$

Cette production d'entropie se traduit généralement par un gradient non nul de certaines variables intensives et elle est, dans ce cas, nécessairement compensée par un échange d'entropie puisque $S = Cte$.

2.5.2 Etat d'équilibre thermodynamique

Un système est en équilibre thermodynamique lorsqu'il est stationnaire en l'absence d'échange avec le milieu extérieur, ce qui implique que sa production d'entropie soit nulle : $S^p = 0$.

2.6 Principe zéro de la thermodynamique

Considérons deux systèmes A et B en équilibre thermique avec un troisième système C. On a, en désignant par T_A , T_B , T_C les températures correspondantes :

$$T_A = T_C \text{ et } T_B = T_C \text{ d'où } T_A = T_B$$

Ainsi, deux systèmes A et B en équilibre thermique avec un troisième sont en équilibre thermique entre eux : ce résultat établi à partir des principes de la thermodynamique est historiquement connu sous le nom de "principe 0" de la thermodynamique.

2.7 Caractéristiques d'une évolution réversible

D'après ce qui précède, l'évolution d'un système est réversible si la production d'entropie est nulle, ce qui permet de considérer cette évolution comme une suite d'états d'équilibre thermodynamique.

Pour une évolution réversible, entre deux états d'équilibre voisins, les bilans entropique et énergétique s'écrivent :

$$\delta S^p = dS - \frac{\delta Q}{T} = 0 \text{ soit } \delta Q = TdS \quad (2.6)$$

et:

$$d(E_c^M + E_{p,ex} + U) = \delta W + \delta Q$$

En se plaçant dans le cas où $(E_c^M + E_{p,ex})$ est constant, on a, si l'échange d'énergie autre que thermique et mécanique :

$$dU = -PdV + TdS \quad \text{et} \quad TdS = dU + PdV \quad (2.7)$$

Ou encore :

$$dH = dU + VdP + PdV \quad (2.8)$$

$$\Rightarrow dH = TdS + VdP \Leftrightarrow TdS = dH - VdP \quad (2.9)$$

On en déduit que l'entropie peut être considérée comme une fonction de V et de U :

$$S = S(V, U) \quad \text{d'où} \quad P = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U \quad \text{et} \quad \frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V \quad (2.10)$$

De même, l'énergie interne U peut être considérée comme une fonction de l'entropie S et du volume V :

$$U = U(V, S) \quad \text{d'où} \quad P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \quad \text{et} \quad T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \quad (2.11)$$

L'intérêt des évolutions réversibles est considérable car elles permettent de connaître les variations d'énergie et d'entropie au cours de transformations réelles et donc irréversibles ; en effet, comme ce sont des fonctions d'état, on calcule ces variations le long de chemins réversibles quelconques entre les mêmes états initial et final.

- Pour un système thermiquement isolé, la variation d'entropie est soit positive soit nulle :
 - $dS > 0$ Si la transformation est irréversible ($S^p > 0$)
 - $dS = 0$ Si la transformation est réversible ($S^p = 0$)
- Pour une transformation cyclique $\Delta S_{cycle} = 0$, dans la mesure où S est une fonction d'état.
- Une transformation adiabatique ($Q = 0$) réversible ($S^p = 0$) d'un système fermé est isentropique ($\Delta S = 0$).

2.8 Méthode de calcul de la production d'entropie

On calcule la production d'entropie S^p entre deux états d'équilibre initial et final, A_i et A_f par la formule : $S^p = \Delta S - S^r$.

L'entropie est une fonction d'état, le calcul de la variation d'entropie ΔS entre les états initial et final sera toujours effectué le long d'un chemin réversible entre ces deux états, le plus commode, indépendamment de l'évolution réelle. On évalue ensuite l'entropie reçue S^r de la part du milieu extérieur, puis on en déduit l'entropie produite S^p .

Le calcul de l'entropie produite S^p permet aussi de prédire le sens d'une transformation : on imagine un sens d'évolution et on calcule la production d'entropie correspondant, à partir de la variation de l'entropie ΔS et de l'entropie reçue S^r ; si on trouve que cette production est négative, c'est que le sens arbitraire considéré n'est pas le sens réel.

Considérons, entre les deux états d'équilibre A_i et A_f , l'évolution quelconque d'un système thermodynamique. On a, le long d'un chemin réversible :

$$S_f - S_i = \int_{\text{rév}} dS = \int_{\text{rév}} \frac{\delta Q}{T} \quad (2.12)$$

Notons que si l'évolution considérée est adiabatique et réversible, le calcul pourra être facilement effectué le long de ce chemin réversible particulier ; puisque $\delta Q = 0$, l'entropie est constante et $S_f = S_i$.

Pour une transformation irréversible adiabatique, on trouve évidemment une variation positive de l'entropie, puisque le long du chemin réel, l'entropie reçue est nulle :

$S_f - S_i = S^p > 0$ et :

$$S_f - S_i = \int_{\text{rév}} dS = \int_{\text{rév}} \frac{\delta Q}{T} > 0 \quad (2.13)$$

Exemple Variation d'entropie d'un gaz

On effectue quasi-statiquement une compression isotherme de P_1 à P_2 (avec $P_1 < P_2$) d'un gaz parfait situé dans un cylindre dont la température est égale à la température de l'air ambiant T_{ext} constante. Cette compression est suffisamment

lente pour avoir la température T du gaz telle que $T = T_{\text{ext}}$ à chaque instant : la compression est donc isotherme.

1. Calculez la variation d'entropie ΔS_{12} du gaz lors de la compression.
2. Calculez l'entropie S_{froide} gagnée par l'air ambiant.
3. Est ce que la compression est réversible ?

Solution

1. La compression ($1 \rightarrow 2$) isotherme donc :

$$\Delta U_{1 \rightarrow 2} = 0 \text{ or } \Delta U_{1 \rightarrow 2} = W_{1 \rightarrow 2} + Q_{1 \rightarrow 2} \Rightarrow Q_{1 \rightarrow 2} = -W_{1 \rightarrow 2} \text{ avec } \Delta S_{1 \rightarrow 2} = \int_1^2 \frac{\delta Q_{1 \rightarrow 2, \text{rév}}}{T}$$

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = - \int_1^2 \frac{\delta W_{1 \rightarrow 2, \text{rév}}}{T_{\text{ext}}} = - \frac{1}{T_{\text{ext}}} \int_1^2 \delta W_{1 \rightarrow 2, \text{rév}} = - \frac{1}{T_{\text{ext}}} W_{1 \rightarrow 2}$$

$$\text{Or } W_{1 \rightarrow 2} = n.R.T_0 \cdot \ln(V_1/V_2), \text{ d'où } \Delta S_{1 \rightarrow 2} = -nR \cdot \ln(V_1/V_2)$$

Et puisque $V_1/V_2 = P_2/P_1$ (car $P \cdot V = C^{\text{te}}$) on a : $\Delta S_{1 \rightarrow 2} = -nR \cdot \ln(P_2/P_1)$ (< 0 car $P_1 < P_2$)

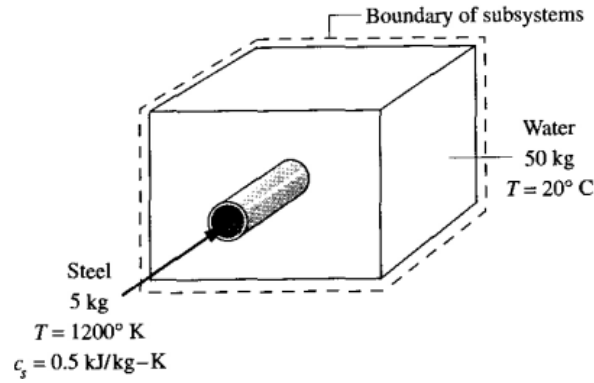
$$2. \quad S_{\text{froid}} = \frac{-Q_{1 \rightarrow 2}}{T_{\text{ext}}} \text{ car: air=thermostat} \Rightarrow S_{\text{froide}} = n.R \cdot \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$$

3. Nous avons $S_{\text{froide}} = \Delta S_{1 \rightarrow 2}$, donc l'entropie perdue par le gaz est entièrement gagnée par la source froide, la transformation est donc réversible. On peut ici remarquer que pour une transformation ($1 \rightarrow 2$) réversible : $\Delta S_{1 \rightarrow 2} - Q_{12}/T_{\text{ext}} = 0$.

Exemple

Une billette d'acier de 5 kg est chauffée à 1200 °K puis trempée en la plaçant dans 50 kg d'eau, initialement à 20 °C. Déterminer le changement d'entropie de l'eau et de la billette et le terme de production S^p . La chaleur spécifique moyenne de l'acier est 0,5 kJ/kg.K.

Solution Le métal et l'eau forment deux sous-systèmes au sein d'un système isolé. Les changements d'énergie cinétique et potentielle sont nuls. Aucun travail n'est effectué. Aucun flux de chaleur ne traverse la frontière formée par ces deux sous-systèmes.



Pour déterminer le changement d'entropie du sous-système, la température finale doit être trouvée. Le premier principe du système fermé (eau+acier) est :

$$\Delta E_{tot} = \Delta E_c^M + \Delta E_p^{ext} + \Delta U = \Delta U = Q + W = 0$$

La variation totale de l'énergie interne est la somme des ΔU du sous-système. Ainsi :

$$\Delta U = \Delta U_{eau} + \Delta U_{acier} = (Q + W)_{eau} + (Q + W)_{acier} = Q_{eau} + Q_{acier} = 0$$

$$\Leftrightarrow m_{eau} C_{eau} (T_f - 293) + m_{ac} C_{ac} (T_f - 1200) = 0 \Leftrightarrow T_f = 303,7 \text{ K}$$

Pour un chemin de transformation réversible :

$$\Delta S_{eau} = \int_i^f \frac{\delta Q_{eau}}{T_{eau}} = \int_{293}^{303,7} \frac{m_e C_e dT}{T_e} = 50 \times 4185 \ln \frac{303,7}{293} = 7,55 \text{ kJ/K}$$

$$\Delta S_{ac} = \int_i^f \frac{\delta Q_{ac}}{T_{ac}} = \int_{1200}^{303,7} \frac{m_{ac} C_{ac} dT}{T_{ac}} = 5 \times 500 \ln \frac{303,7}{1200} = -3,43 \text{ kJ/K}$$

Il n'y a pas de transfert de chaleur traversant la frontière, de sorte que la production d'entropie est la somme des termes de changement d'entropie individuels des sous-systèmes, ce qui donne : $S_p = \Delta S_{eau} + \Delta S_{ac} = 7,55 - 3,43 = 4,12 \text{ kJ/K}$

2.9 Variation d'entropie d'un gaz parfait

Pour calculer la variation d'entropie d'un gaz parfait au cours d'une transformation réelle, entre un état d'équilibre initial (T_i, V_i) et un état d'équilibre final (T_f, V_f), il suffit d'imaginer une évolution réversible entre ces deux états, puisque l'entropie est une fonction d'état.

Expression

Effectuons le calcul de la variation d'entropie en imaginant une évolution réversible, entre les états initial et final. Puisqu'on sait que l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température, on a, entre deux états infiniment voisins d'une évolution réversible :

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU - \delta W}{T} = \frac{nC_v dT + PdV}{T} = nC_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} \quad (2.14)$$

En intégrant entre les états initial et final, on trouve :

$$\Delta S = nC_v \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) + nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) \quad (2.15)$$

Exemple

Calculer le changement d'entropie de 3 kg d'air (gaz parfait) qui change d'état entre 300 K et 100 kPa à 800 K et 500 kPa.

Solution comme le gaz est parfait :

$$\Delta S = nC_v \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) + nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) = nC_v \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) + nR \ln\left(\frac{T_f}{P_f} \times \frac{P_i}{T_i}\right) = nC_p \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) + nR \ln\left(\frac{P_i}{P_f}\right)$$

$$\Delta S = \frac{3}{0,029} \frac{7}{2} 8,31 \ln \frac{800}{300} + \frac{3}{0,029} 8,31 \ln \frac{100}{500} = 1568 \text{ J/K}$$

Exemple : Détente monotherme d'un gaz parfait

Considérons une mole de gaz parfait qui se détend de façon monotherme, c'est-à-dire en relation avec une seule source à la température constante $T_0 = 300\text{K}$, dans une enceinte fermée par un piston. Son volume initial est $V_i = 1\text{L}$, alors que son volume final est $V_f = 10\text{L}$. Calculer la variation de l'entropie ΔS . Combien de chaleur doit être échangé, par ce gaz, avec l'extérieur pour que cette transformation soit irréversible? Si la transformation est réversible, calculer l'entropie échangé S^r .

Solution

– D'après ce qui précède, on a puisque les états extrêmes sont à la même température :

$$\Delta S = S_f - S_i = nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) = R \ln 10 = 8,314 \times \ln 10 = 19,14 \text{ J.K}^{-1}$$

Notons que l'énergie interne n'a pas varié : $\Delta U = U_f - U_i = 0$

– Effectuons le bilan entropique :

$$\Delta S = S^r + S^p \text{ avec } S^r = \int \frac{\delta Q}{T_0} = \frac{1}{T_0} \int \delta Q = \frac{Q}{T_0}$$

On en déduit l'entropie produite :

$$S^p = \Delta S - S^r = R \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) - \frac{Q}{T_0}$$

Pour que la transformation soit irréversible il faut que :

$$S^p = R \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) - \frac{Q}{T_0} > 0 \text{ d'où } Q < RT_0 \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) = 5,74 \text{ kJ}$$

– Si la transformation est réversible, l'évolution est isotherme car la température du fluide doit être égale, à chaque instant, à T_0 . On a :

$$Q = -W = \int P dV = \int RT_0 \frac{dV}{V} = RT_0 \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$$

$$\text{d'où: } S^r = R \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) = 19,14 \text{ J.K}^{-1}$$

On vérifie bien, dans ce cas, que $S^p = \Delta S - S^r = 0$, puisque la transformation est réversible.

A. Formule de Laplace

Si l'évolution précédente est adiabatique ($\delta Q = 0$ d'où $\delta S^r = 0$) et réversible ($\delta S^p = 0$) alors elle est isentropique ($dS = 0$). Par conséquent :

$$\Delta S = 0 = nC_v \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) + nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) \text{ soit } \frac{T_f}{T_i} \left(\frac{V_f}{V_i} \right)^{R/C_v} = 1 \quad (2.16)$$

En introduisant le rapport γ des capacités thermiques à pression et volume constants et en admettant la relation de Mayer $C_p - C_v = R$, il vient :

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{C_v + R}{C_v} = 1 + \frac{R}{C_v} \quad (2.17)$$

On trouve ainsi la relation suivante entre les variables T et V :

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

(2.18)

Écrit en fonction des variables P et V , à l'aide de l'équation d'état $PV = nRT$, cette relation est connue sous le nom de formule de Laplace :

$$\frac{PV}{nR} V^{\gamma-1} = \text{Cte} \Rightarrow P.V^\gamma = \text{Cte} \quad (2.19)$$

Si on élimine le volume V , on obtient une troisième forme équivalente :

$$T \left(\frac{nRT}{P} \right)^{\gamma-1} = \text{Cte} \text{ d'où } \frac{T^\gamma}{P^{\gamma-1}} = \text{Cte} \quad (2.20)$$

B. Travail reçu par un gaz parfait

Considérons l'évolution adiabatique réversible d'un gaz parfait entre les températures T_i et T_f . Le travail reçu par le gaz s'obtient en calculant la variation d'énergie interne, puisque, l'évolution étant adiabatique, on a :

$$W = \Delta U - Q = \Delta U = nC_v(T_f - T_i) \quad (2.21)$$

On retrouverait ce même résultat directement à partir de l'expression du travail :

$$W = -\int_i^f P dV = -\int_i^f C^{te} \frac{dV}{V^\gamma} = -\frac{P_i V_i^\gamma}{1-\gamma} \left[\frac{1}{V^{\gamma-1}} \right]_i^f = \frac{P_f V_f - P_i V_i}{\gamma-1} = n \frac{R}{\gamma-1} (T_f - T_i) \quad (2.22)$$

Soit $W = nC_v(T_f - T_i)$.

2.10 Exemples de phénomènes irréversibles

2.10.1 Détente de Joule et Gay-Lussac

La détente étudiée par Joule et Gay-Lussac est celle d'un gaz réel qui est initialement dans l'un des compartiments d'un récipient dont les parois sont rigides et adiabatiques (Figure 1.6). Lorsqu'on supprime la cloison, le gaz occupe les deux compartiments. La transformation est irréversible. Écrivons les bilans énergétique et entropique. L'énergie ($E_c^M + E_{p,ex}$) étant pratiquement constante, il vient :

$$\Delta U = W + Q = 0 \quad \text{et} \quad \Delta S = S^r + S^p = S^p > 0$$

Puisque $W = 0$ et $Q = 0$. Notons que, si le gaz est parfait, l'énergie interne ne varie pas, sa température reste constante, d'après la première loi de Joule.

Calculons la variation d'entropie d'un gaz parfait constituant par le contenu matériel de la surface intérieure du récipient, entre l'état d'équilibre initial (P_i, T_i, V_i) et l'état d'équilibre final (P_f, T_f, V_f). Il suffit d'utiliser la formule donnant la variation d'entropie d'un gaz parfait :

$$\Delta S = S_f - S_i = nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$$

La variation d'entropie est bien positive puisque $V_f > V_i$.

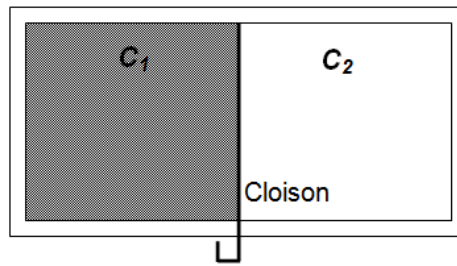


Figure 1.6 Schéma de l'expérience de Joule et Gay-Lussac.

2.10.2 Mélange de deux gaz parfaits différents à la même température : entropie de mélange :

Considérons deux gaz parfaits diatomiques différents occupant initialement les deux compartiments, de même volume, d'un réservoir isolé. Les nombres de moles de gaz et les températures sont les mêmes (n , T_i). On enlève la cloison qui les sépare et on attend le nouvel état d'équilibre.

Écrivons le bilan énergétique :

$$\Delta U = 0 = \Delta U_1 + \Delta U_2 \quad \text{avec} \quad \Delta U_1 = n \frac{5R}{2} (T_f - T_i) \quad \text{et} \quad \Delta U_2 = n \frac{5R}{2} (T_f - T_i)$$

On en déduit : $T_f = T_i$ et $\Delta U_1 = \Delta U_2 = 0$.

Quant au bilan entropique, il s'écrit :

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 > 0$$

Comme la température de chaque gaz n'a pas varié et que le volume occupé par chacun d'eux a doublé, l'expression générale de la variation d'entropie d'un gaz parfait donne :

$$\Delta S_1 = nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) = nR \ln 2 \quad \text{et de même} \quad \Delta S_2 = nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) = nR \ln 2$$

Finalement, la variation d'entropie de l'ensemble est :

$$\Delta S = 2nR \ln 2$$

Elle est bien positive, ce que l'on interprète par le caractère irréversible du mélange des deux gaz.

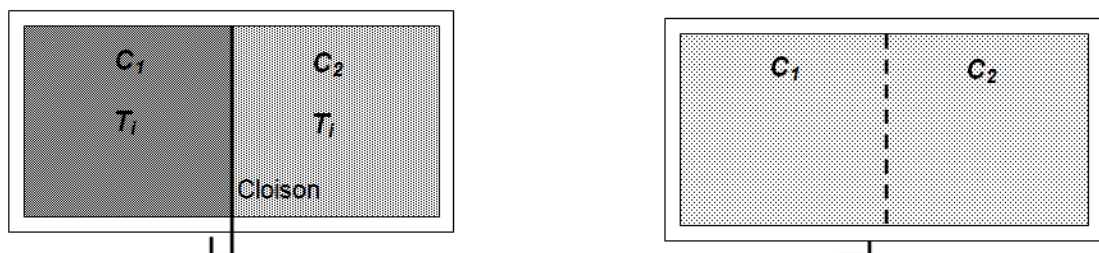


Figure. 1.7 Schéma de l'expérience de mélange de deux gaz parfaits.

2.10.3 Chauffage d'une masse d'eau sur une cuisinière

On chauffe, sur une cuisinière, un litre d'eau de 290 K à 363K. Pour calculer la variation d'entropie de cette masse au cours de cette transformation irréversible, on imagine un chemin réversible entre les états extrêmes ($V_i= 1L$, $T_i= 290K$) et ($V_f= 1L$, $T_f= 363K$), les variations de volume étant négligeables. Il vient :

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T} = \int Mc \frac{dT}{T} = Mc \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right)$$

Si l'on suppose la chaleur massique constante ($c= 4,18kJ.kg^{-1}$). On trouve :

$$\Delta S = 4,18 \times \ln \left(\frac{363}{290} \right) \approx 0,938kJ.K^{-1}$$

Quant à l'entropie reçue, de la part de la source qui fournit la chaleur à la température $T_s= 1000K$, elle vaut :

$$S^r = \int \frac{\delta Q}{T_s} = \frac{Q}{T_s} = \frac{Mc(T_f - T_i)}{T_s} = 4,18 \times \frac{73}{1000} = 0,305kJ.K^{-1}$$

On en déduit l'entropie produite : $S^p = \Delta S - S^r = 0,633kJ.K^{-1}$.

2.10.4 Mélange de glace et d'eau à température ambiante

Un récipient, contenant un mélange de 0,5kg de glace avec 0,5kg d'eau liquide, est placé dans l'air ambiant, de température $T_0= 293K$ et de pression 1bar. On constate que 0,2kg de glace a fondu au bout d'une certaine durée. Le bilan entropique s'écrit $\Delta S = S^r + S^p$ avec :

$$S^r = \int \frac{\delta Q}{T_0} = \frac{Q}{T_0} = \frac{0,2 \times 334000}{293} = 228J.K^{-1}$$

Puisque la chaleur de fusion de la glace est $334kJ.kg^{-1}$. Quant à la variation d'entropie, on l'obtient en considérant le chemin réversible de fusion de la glace à la température constante égale à $T_f= 273,15K$:

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T_f} = \frac{Q}{T_f} = \frac{0,2 \times 334000}{273,15} = 244,5 J.K^{-1}$$

La production d'entropie est donc : $S^p = \Delta S - S^r = 16,5 J/K$

2.11 Troisième principe de la thermodynamique

La production des basses températures (en dessous de 100 K) présente un intérêt à la fois technique et fondamental. En effet, aux basses températures, la plupart des gaz atmosphériques (oxygène, azote et hydrogène) sont liquides, ce qui permet de les transporter en grande quantité dans des récipients thermiquement isolés cryostats.

En outre, comme l'agitation thermique des atomes et des molécules masque des phénomènes physiques plus fins, les physiciens se sont toujours attendus à l'émergence de phénomènes nouveaux à basse température. C'est ainsi que le hollandais K. Onnes découvrit, en 1906, la supraconductivité du mercure.

À cette même date, le physico-chimiste allemand W. Nernst formula l'hypothèse sur l'effondrement de l'entropie à 0 K, connue sous le nom de troisième principe de la thermodynamique.

Postulat de Nernst-Planck :

"L'entropie d'un corps pur à l'état solide cristallisé et sous sa forme la plus stable est nulle à la température du zéro absolue c.-à-d. $\lim_{T \rightarrow 0K} S = 0$ ".

Les capacités calorifiques tendent vers zéro lorsque la température s'approche au zéro absolue :

$$\lim_{T \rightarrow 0K} C_v = \lim_{T \rightarrow 0K} C_p = 0 \quad (2.23)$$