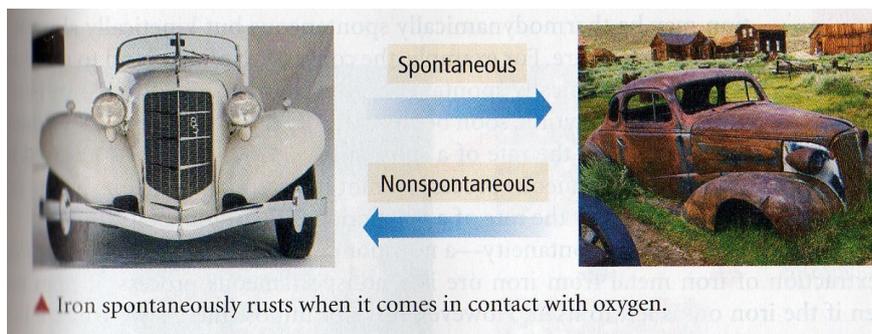


LE DEUXIEME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE: BILAN D'ENTROPIE

I-POSITION DU PROBLEME : IRREVERSIBILITE EN THERMODYNAMIQUE

1-1 introduction

Le deuxième principe de la thermodynamique va compléter le premier principe. En effet, ce dernier ne nous dit rien du « sens » d'évolution spontanée 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 montre l'oxydation spontanée du fer de la carrosserie d'une voiture par le dioxygène de l'air.



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 soit la technologie utilisée, ce qui fait toute la puissance du second principe). 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.

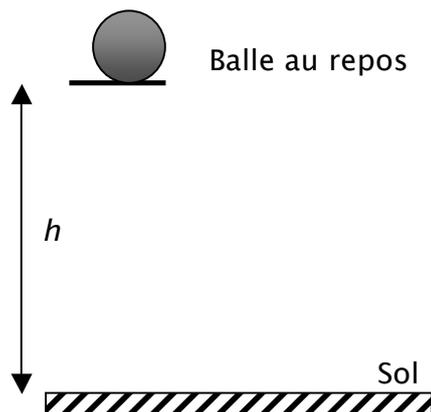
Le deuxième principe introduit une nouvelle fonction d'état **l'entropie** notée S . Contrairement à l'énergie, **l'entropie n'est pas une grandeur conservative** ; l'entropie d'un système isolé ne peut que croître, l'énergie d'un système isolé reste constante. C'est pourquoi on relie souvent l'entropie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

Le concept d'énergie nous est familier contrairement à celui d'entropie. On peut dire que l'entropie caractérise **le désordre d'un système** 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), ce qui dépasse largement le cadre de notre programme.

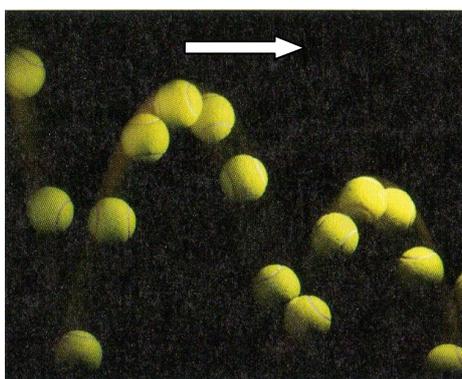
1-2 Le premier principe est à compléter

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

Etat 1 (à l'instant t_1)



Rebonds successifs



Etat 2 (à l'instant t_2)



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.

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

$\Delta U + \Delta E_m = 0$ car $Q = 0$ et $W = 0$ soit $U_2 - U_1 + E_{m2} - E_{m1} = 0 \Leftrightarrow U_2 - U_1 - mgh = 0$. En effet $\Delta E_c = 0$ et $\Delta E_p = -mgh$.

Bilan de l'état 1 à l'état 2 ($t_1 \rightarrow t_2$)

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

Bilan de l'état 2 à l'état 1 ($t_2 \rightarrow t_1$)

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

Ainsi le 1^{er} 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 1^{er} 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.

II-ENONCE DU DEUXIEME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

2-1 Transformation réversible et irréversible

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. Il existe toujours des « sources » d'irréversibilité comme (liste évidemment 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.

Pour qu'une transformation soit la plus réversible possible, il faudrait qu'elle soit conduite d'une manière infiniment lente, constituée d'une suite d'états infiniment voisins d'états d'équilibre (c'est-à-dire quasi-statique), caractérisée par des phénomènes dissipatifs négligeables. Les phénomènes dissipatifs sont tous les processus physiques (par exemple les frottements) qui tendent à convertir une partie ou la totalité de l'énergie macroscopique d'un système, en une énergie microscopique stockée sous forme d'énergie interne dans le système étudié, ainsi que dans son milieu environnant. Bien que les transformations réversibles soient impossibles à réaliser de façon rigoureuse, elles sont très utiles pour réaliser des calculs qui eux vont conduire à des résultats bien réels.

2-2 Enoncé

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:

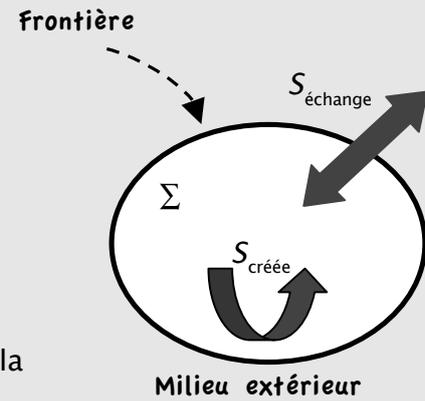
$$\Delta S (\text{J.K}^{-1}) = \underbrace{S_{\text{échange}}}_{\text{ENTROPIE D'ÉCHANGE AVEC L'EXTÉRIEUR}} + \underbrace{S_{\text{créée}}}_{\text{ENTROPIE CREEE}}$$

$$S_{\text{échange}} = \int_{EI}^{EF} \frac{\delta Q}{T_{\text{front}}}$$

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

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

δQ est la chaleur échangée avec le milieu extérieur et T_{front} la température à la frontière entre Σ et le milieu extérieur.



Commentaires :

- Contrairement à l'énergie, l'entropie n'est pas une grandeur conservative car il existe un terme de création d'entropie $S_{\text{créée}}$. 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 $S_{\text{créée}} = 0$, 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 ».

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

$$dS = \delta S_{\text{échange}} + \delta S_{\text{créée}} = \frac{\delta Q}{T_{\text{front}}} + \delta S_{\text{créée}}$$

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 $S_{\text{échange}}$ et $S_{\text{créée}}$ ne sont pas des fonctions d'état comme Q et W (d'où les notations utilisées d et δ).

- 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 créée. On écrit $S_{\text{créée}} = \Delta S - S_{\text{échange}}$. On sait calculer $S_{\text{échange}}$ avec $S_{\text{échange}} = \int_{EI}^{EF} \frac{\delta Q}{T_{\text{front}}}$ et on verra comment

déterminer ΔS en utilisant des transformations réversibles fictives. Le résultat obtenu sera correct car ΔS est indépendante du chemin suivi (cf commentaire précédent).

- 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 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.

2-4 Bilans particuliers

a) Système en régime stationnaire

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

b) Système isolé

Dans ce cas $S_{\text{échange}} = 0$ donc $\Delta S = S_{\text{créée}} \geq 0$. L'entropie du système ne peut que croître.

c) 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 $S_{\text{échange}} = 0$. L'entropie créée est donc nulle à l'équilibre thermodynamique $S_{\text{créée}} = 0$.

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 $T = T_{\text{front}} = T_e$ (température du milieu extérieur). $S_{\text{créée}} = 0$ et

le bilan entropique s'écrit $dS = \delta S_{\text{échange}} = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$ soit $\Delta S = \int_{EI}^{EF} \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$.

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 ; $T_e = \text{cste}$. 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). On aura $T_{\text{front}} = T_e$ 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 $\Delta S = S_f - S_i = \int_{EI}^{EF} \frac{\delta Q}{T_e} + S_{\text{créée}} = \frac{1}{T_e} \int_{EI}^{EF} \delta Q + S_{\text{créée}} = \frac{Q}{T_e} + S_{\text{créée}}$. Q est la chaleur reçue algébriquement par le système. $Q = -Q_{\text{source}}$ où Q_{source} est la chaleur algébriquement reçue par la source thermique idéale.

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 $\Delta S = 0$.

III-ENONCES HISTORIQUES DU SECOND PRINCIPE

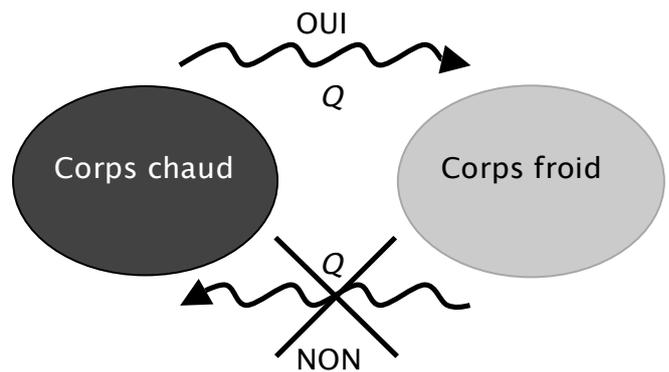
Les énoncés historiques sont contenus dans le second principe tel que nous l'avons écrit (plutôt Prigogine) sous forme de bilan entropique. Nous justifierons les énoncés historiques à partir du bilan entropique dans le cours sur les machines cycliques.

3-1 Enoncé de Clausius (1850)

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

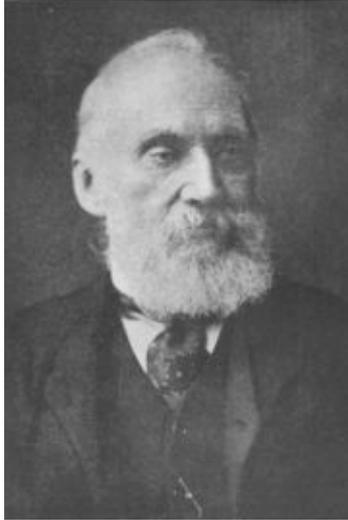


Rudolf Clausius (1822-1888).

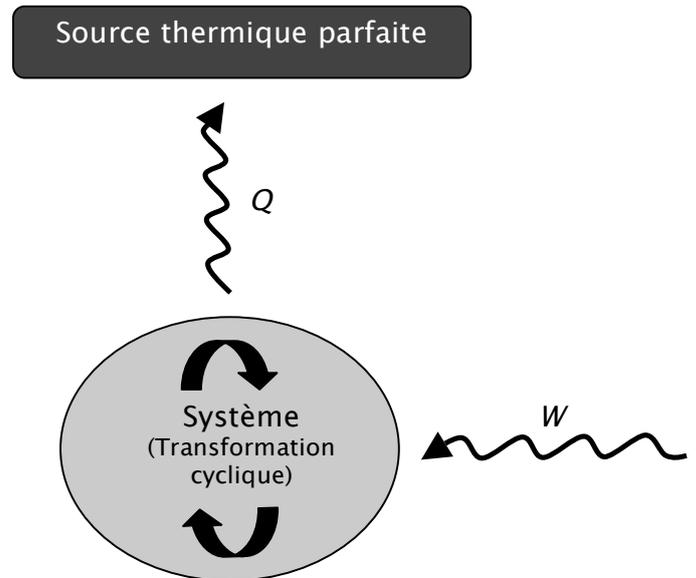


3-2 Énoncé de Kelvin (1852)

« 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)



Si l'énoncé de Kelvin n'était pas valable, il serait possible à un bateau d'avancer en gelant la mer dans son sillage. En effet, On pourrait prendre la chaleur de la mer, ce qui aurait pour effet d'abaisser sa température puis de la faire changer d'état physique et ensuite récupérer du travail pour faire avancer le bateau. Nous verrons qu'en réalité, il faut au moins deux sources de chaleur pour récupérer du travail (moteurs thermiques, réfrigérateurs etc...).

Par contre on peut fournir du travail à un système et récupérer de la chaleur. C'est ce que l'on réalise souvent dans les systèmes de chauffage (avec un très mauvais rendement...). Par exemple, on fournit du travail, sous forme électrique, à un radiateur pour qu'il nous fournisse de la chaleur.

IV-IDENTITE FONDAMENTALE DE LA THERMODYNAMIQUE

On considère une **transformation élémentaire réversible** d'un système entre deux états d'équilibre infiniment voisins.

Le premier principe donne:

$d(E_m + U) = \delta W + \delta Q$. On se place dans le cas pratique où $dE_m = 0$ et $\delta W = -P dV$. La pression P du système est parfaitement définie car la transformation étant réversible, elle est quasi-statique (la réciproque n'est pas vraie) et le système se trouve, à chaque instant, dans un état infiniment proche d'un état d'équilibre. Au final $dU = -PdV + \delta Q$.

Le deuxième principe donne:

$dS = \delta S_{\text{créée}} + \delta S_{\text{échange}}$. La transformation étant réversible $\delta S_{\text{créée}} = 0$ et $\delta S_{\text{échange}} = \frac{\delta Q}{T}$. La température T du système est parfaitement définie pour les mêmes raisons que la pression. Au final $\delta Q = TdS$. On obtient alors un résultat très important; **l'identité fondamentale de la thermodynamique:**

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

Ces expressions sont vraies même si la transformation infinitésimale est irréversible car U et S sont des fonctions d'état, leur variation est indépendante du chemin suivi. On voit l'intérêt pratique des transformations réversibles d'un point de vue opérationnel même si elles sont irréelles. Il faut par contre que la température et la pression du système soient définies, il faut donc être (au moins localement) proche d'un état d'équilibre.

Si $f = f(x, y)$ est une fonction de deux variables, une variation élémentaire (infinitésimale) de f s'écrit $df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy$, l'identité fondamentale nous donne par identification :

Définition thermodynamique de la pression P et de la température T :

$$S = S(U, V) \quad P = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U \quad \frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V$$

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

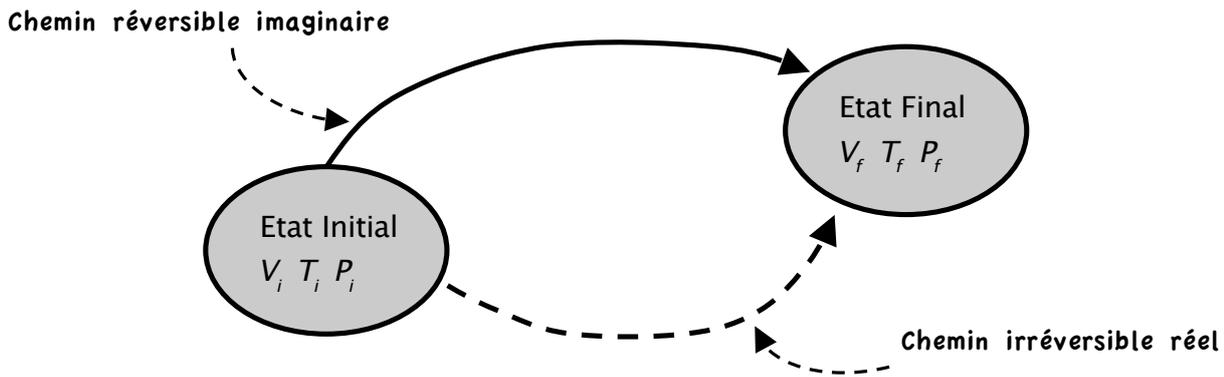
Ces relations donnent les **définitions thermodynamiques** (et premières) du concept de température et du concept de pression. On peut montrer que la pression thermodynamique et la température thermodynamique ainsi définies s'identifient respectivement à la pression cinétique $\left(P = \frac{1}{3} n^* m v_{rms}^2\right)$

et à la température cinétique $\left(\frac{1}{2} m v_{rms}^2 = \frac{3}{2} k_B T\right)$ introduites dans le cours sur le gaz parfait.

On peut faire le même travail avec la fonction enthalpie $H = U + PV$. $dH = dU + PdV + VdP$ et avec $dU = -PdV + TdS$, on obtient :

$$H = H(S, P) \quad dH = TdS + VdP$$

V-VARIATION D'ENTROPIE D'UN GAZ PARFAIT



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.

5-1 Expressions

Nous allons partir de l'identité fondamentale de la thermodynamique : $dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV$. Pour un gaz parfait $dU = C_V dT = nC_{V,\text{mol}} dT$ et $\frac{P}{T} = \frac{nR}{V}$ ce qui donne $dS = nC_{V,\text{mol}} \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$. En intégrant entre l'état l'initial et l'état final, on obtient la variation d'entropie $\Delta S = nC_{V,\text{mol}} \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) + nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$. La variation d'entropie est exprimée en fonction du couple de variable (T, V) . On peut souhaiter exprimer ΔS en fonction du couple (T, P) ou du couple (P, V) . Pour cela, il suffit d'utiliser la loi des gaz parfaits $nR = \frac{PV}{T}$ et la relation de Mayer $C_{P,\text{mol}} - C_{V,\text{mol}} = R$. En résumé, on dispose de trois expressions équivalentes suivant les variables avec lesquelles on souhaite travailler :

$$\begin{aligned} \Delta S &= nC_{V,\text{mol}} \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) + nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) \Rightarrow \text{couple } (T, V) \\ \Delta S &= nC_{P,\text{mol}} \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) - nR \ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right) \Rightarrow \text{couple } (T, P) \\ \Delta S &= nC_{V,\text{mol}} \ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right) + nC_{P,\text{mol}} \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) \Rightarrow \text{couple } (P, V) \end{aligned}$$

5-2 Exemple d'application : détente monotherme

Nous allons calculer la détente monotherme d'une mole de gaz parfait. Dans l'état initial $T_0 = 300 \text{ K}$

et $V_i = 1 \text{ L}$, dans l'état final $T_0 = 300 \text{ K}$ et $V_f = 10 \text{ L}$. On utilise $\Delta S = nC_{V,\text{mol}} \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) + nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$ ce qui

donne ici $\Delta S = nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) = 19,14 \text{ J.K}^{-1}$ avec $n = 1 \text{ mol}$. Comme la transformation est monotherme

$$\Delta U = 0.$$

a) Cas où la transformation est irréversible

$\Delta S = S_{\text{échange}} + S_{\text{créée}}$ et $S_{\text{échange}} = \frac{Q}{T_0}$. Ainsi $S_{\text{créée}} = \Delta S - S_{\text{échange}} = nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) - \frac{Q}{T_0} > 0$. On peut donc dire que

la chaleur échangée vérifie $Q < nRT_0 \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) = 5,74 \text{ kJ}$.

b) Cas où la transformation est réversible

$S_{\text{créée}} = 0$ et $\Delta S = S_{\text{échange}} = nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) = 19,14 \text{ J.K}^{-1}$. On peut vérifier que $S_{\text{créée}} = 0$. 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 .

$$\Delta U = 0 \Rightarrow Q = -W = \int_{V_i}^{V_f} PdV = nRT_0 \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = nRT_0 \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right).$$

$$S_{\text{créée}} = \Delta S - S_{\text{échange}} = nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) - \frac{Q}{T_0} = nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) - nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) = 0. \text{ Tout est bien cohérent } \odot.$$

5-3 Transformation adiabatique et réversible

$$\left. \begin{array}{l} \text{adiabatique} \Rightarrow Q = 0 \\ \text{réversible} \Rightarrow S_{\text{créée}} = 0 \end{array} \right\} \Rightarrow \Delta S = 0$$

On retiendra le résultat suivant :

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

Nous allons montrer que ces transformations vérifient $PV^\gamma = \text{cste}$ (cf TD de thermodynamique série 2).

$$\Delta S = nC_{V,\text{mol}} \ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right) + nC_{P,\text{mol}} \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) = 0 \text{ et par définition } \gamma = \frac{C_{P,\text{mol}}}{C_{V,\text{mol}}} \text{ soit } \ln\left(\frac{P_f}{P_i}\left(\frac{V_f}{V_i}\right)^\gamma\right) = 0. \text{ Cela signifie}$$

que $P_i V_i^\gamma = P_f V_f^\gamma$. La transformation étant réversible, à chaque instant de la transformation, le terme PV^γ garde la même valeur (pas uniquement à l'instant initial et à l'instant final). On retiendra le résultat suivant (connu comme la loi de Laplace), très utile, en particulier dans le cours de thermodynamique industrielle de PT :

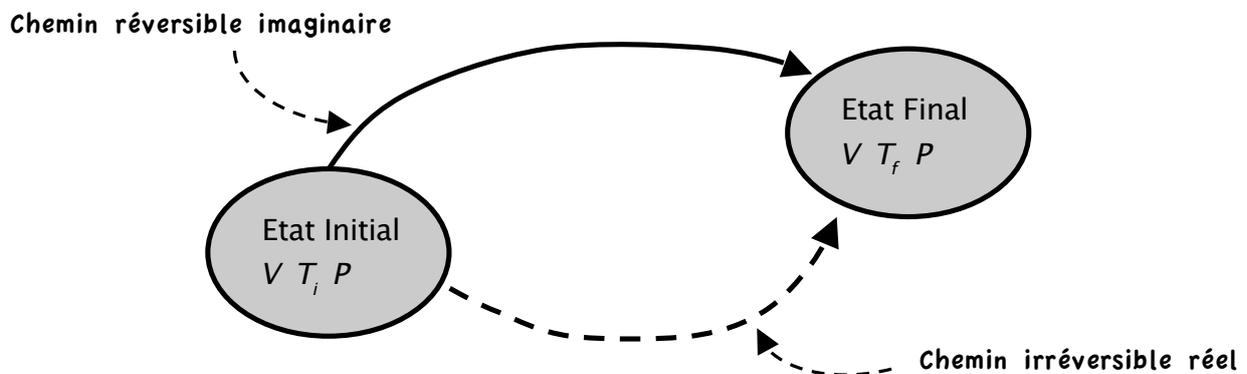
Loi de Laplace:

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

Les deux autres formulations équivalentes de la loi de Laplace sont obtenues en utilisant la loi des gaz parfaits (à chaque fois la constante est différente). D'un point de vue pratique dans les exercices, il n'est pas nécessaire de calculer la valeur des constantes, ces relations s'utilisent en écrivant $P_i V_i^\gamma = P_f V_f^\gamma$ et de même pour les deux autres formulations.

VI-VARIATION D'ENTROPIE D'UNE PHASE CONDENSEE IMCOMPRESSIBLE

ET INDILATABLE



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** $V_i = V_f = V$.

$dS = \delta S_{\text{échange}}$ car $\delta S_{\text{créée}} = 0$ (réversible) et $\delta S_{\text{échange}} = \frac{\delta Q}{T}$ (T est la température du système parfaitement définie à chaque instant pour une transformation réversible). De plus pour une phase condensée $dH = C(T)dT = \delta Q$ ($C_p = C_v = C$) ce qui donne :

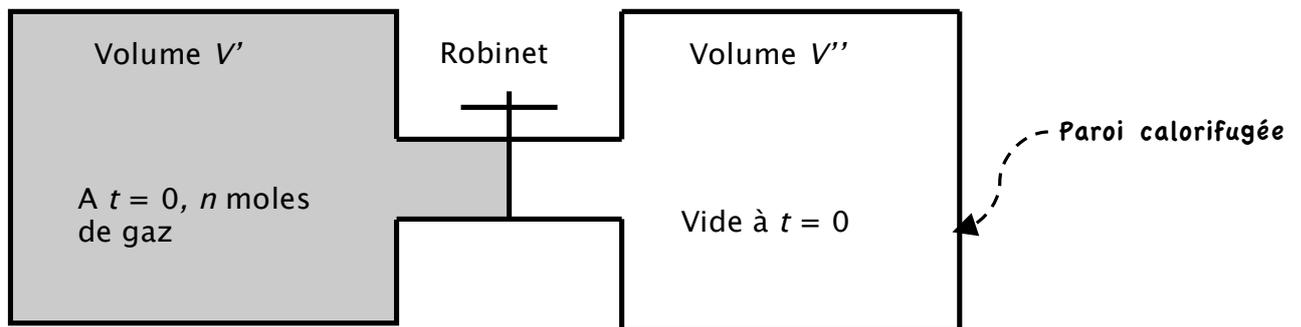
$$dS = C(T) \frac{dT}{T} = nC_{\text{mol}}(T) \frac{dT}{T} = mC_{\text{mas}}(T) \frac{dT}{T}$$

Dans le cas particulier où $C = \text{cste}$, l'intégration est immédiate : $\Delta S = C \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right)$. Dans le cas général,

il faut connaître la fonction $C = C(T)$ pour pouvoir effectuer l'intégration.

VII-EXEMPLES DE CALCUL D'ENTROPIE CREEE

7-1 Détente de Joule-Gay Lussac pour un gaz parfait



Nous avons déjà étudié la détente de Joule-Gay Lussac. Nous savons, d'après le premier principe, qu'au cours de la détente $\Delta U = 0$. Si la gaz est parfait cela implique que $T_i = T_f$.

D'après le deuxième principe $\Delta S = S_{\text{échange}} + S_{\text{créée}}$ avec $S_{\text{échange}} = 0$ car le système est calorifugé. Nous

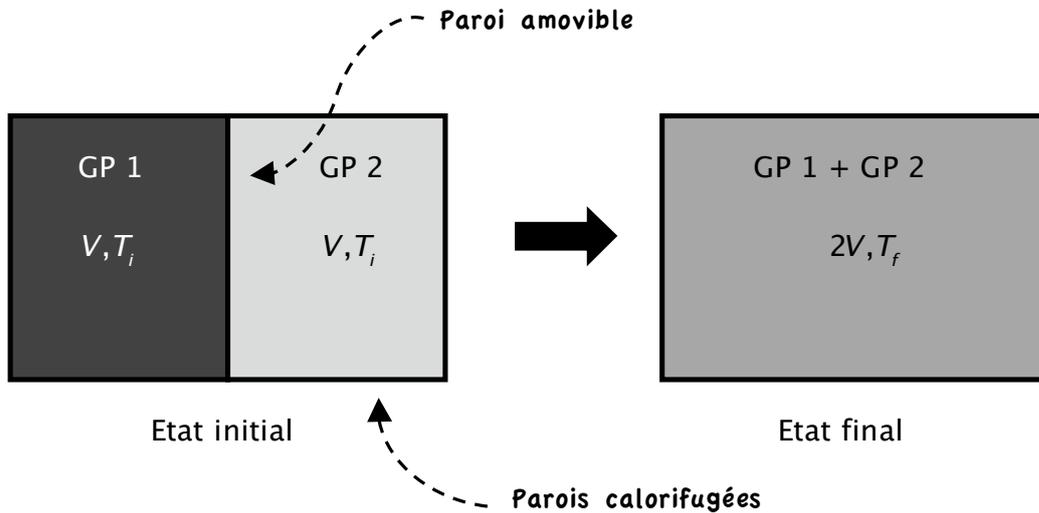
savons que pour un gaz parfait $\Delta S = nC_{V,\text{mol}} \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) + nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$ avec ici $T_i = T_f$ ce qui donne

finalement $\Delta S = S_{\text{créée}} = nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) > 0$. En effet $V_f = V'' + V' > V_i = V'$, l'entropie créée est bien positive

comme il se doit, la détente est irréversible.

Nous avons déjà signalé que l'entropie traduisait le désordre à l'échelle moléculaire ou plutôt le manque d'information sur le système. Dans l'état initial, nous savions que les molécules de gaz étaient situées dans le compartiment de gauche. Dans l'état final, elles peuvent se trouver soit dans le compartiment de gauche soit dans le compartiment de droite, nous avons perdu de l'information sur le système, il est plus désordonné. Cela se traduit par l'augmentation de la fonction entropie.

7-2 Mélange de deux gaz parfaits distincts à la même température, entropie de mélange



A l'instant initial, on enlève la paroi amovible, les deux gaz parfaits vont se mélanger et atteindre une température d'équilibre finale T_f . Nous allons calculer la variation d'entropie qui accompagne ce processus.

Le premier principe donne : $\Delta U = \underbrace{\Delta U_{GP1} + \Delta U_{GP2}}_{\text{L'énergie interne est additive}} = \underbrace{W}_{\text{Pas de travail des forces de pression}} + \underbrace{Q}_{\text{Pas d'échange de chaleur}} = 0.$

Pour un gaz parfait U ne dépend que de T donc $T_i = T_f$ et $\Delta U_{GP1} = -\Delta U_{GP2} = 0.$

Le deuxième principe donne : $\Delta S = \underbrace{\Delta S_{GP1} + \Delta S_{GP2}}_{\text{L'entropie est additive}} = \underbrace{S_{\text{échange}}}_{=0, \text{ pas d'échange de chaleur}} + S_{\text{créée}}.$

De plus, $\Delta S_{GP1} = \Delta S_{GP2} = \underbrace{nC_{V,mol} \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right)}_{=0 \text{ car } T_i=T_f} + nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) = nR \ln 2.$

On obtient finalement :

$$\Delta S = S_{\text{créée}} = 2nR \ln 2 > 0$$

L'entropie créée par le mélange des deux gaz parfaits est bien positive 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 19^{ème} siècle qui a apporté beaucoup à la thermodynamique physique et chimique, voir cours de PT). 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 $\Delta S = S_{\text{créée}} = 0 \neq 2nR \ln 2$. Ainsi le résultat obtenu n'est valable que si l'on peut distinguer les deux gaz parfaits de départ.

THERMODYNAMIQUE

8-1 Principe « zéro » de la thermodynamique

Ce principe peut se démontrer à partir du premier et du second principe de la thermodynamique. Il a surtout un intérêt historique.

Soit deux systèmes A et B en équilibre thermique avec un troisième système C. On a $T_A = T_C$ et $T_B = T_C$ ce qui implique $T_A = T_B$. Ainsi deux systèmes en équilibre thermique avec un troisième sont en équilibre entre eux.

8-2 Troisième principe de la thermodynamique

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, constante qui est prise nulle, si possible.

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.