

Définition : Réversibilité

L'évolution observée d'un système S *isolé* d'un état 1 à un état 2 est réversible si l'évolution dite *inverse*, de 2 à 1 en suivant le *même chemin*, est également observable.

Cas d'un système non isolé

Pour un système S *non isolé*, on étudiera la réversibilité des transformations de l'*univers*, formé de la réunion de S et de l'extérieur, qui est toujours *isolé*.

Commentaires

Il n'est pas nécessaire de pouvoir réaliser *expérimentalement* une transformation réversible pour pouvoir calculer les variations de fonctions d'états sur un chemin réversible entre deux états plutôt que sur le véritable chemin entre ces deux états.

Énoncé**Deuxième principe de la thermodynamique (énoncé de Clausius)**

On peut définir pour tout système S *fermé* une *fonction d'état additive non conservative*, nommée *entropie* et notée S dont la variation *élémentaire* dS , au cours de toute transformation au cours de laquelle S reçoit le transfert thermique élémentaire δQ d'un thermostat à la température T_{th} , est :

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T_{\text{th}}}$$

d'où l'on déduit, pour une transformation finie :

$$\Delta S \geq \frac{Q}{T_{\text{th}}}$$

l'*égalité* étant réalisée si la transformation est *réversible*.

Entropie d'échange et entropie créée**Définition : Entropie d'échange et entropie créée**

On définit l'*entropie d'échange* $S_e \equiv \frac{Q}{T_{\text{th}}}$ et l'*entropie créée* $S_c = \Delta S - S_e$. On a ainsi :

$$\begin{cases} \Delta S = S_e + S_c & \text{transformation finie} \\ dS = \delta S_e + \delta S_c & \text{transformation élémentaire} \end{cases}$$

Critère de réversibilité

L'*entropie créée* est toujours *positive ou nulle*. Elle est *nulle* si la transformation est *réversible*.

Établissement**Identité thermodynamique**

Pour un système thermoélastique, on a :

$$dU = T dS - P dV.$$

Transformations mécaniquement réversibles**Transformation mécaniquement réversible**

Un système S subit une transformation *mécaniquement réversible* si S est à chaque instant en équilibre mécanique avec l'extérieur.

Pour une telle transformation, on a :

$$dS = \frac{\delta Q}{T}.$$

Évolution d'un système isolé

Croissance de l'entropie d'un système isolé

L'entropie d'un système *isolé* est *croissante*. Elle est :

- strictement croissante si l'évolution est irréversible
- constante si l'évolution est réversible

Un système *isolé* évolue spontanément, au relâchement d'une contrainte, vers l'état d'*entropie maximale* compatible avec les contraintes extérieures.

Troisième principe de la thermodynamique**Principe de Nernst**

Quand sa température tend vers 0, l'entropie de tout système à l'équilibre thermodynamique tend vers une constante indépendante des autres paramètres du système. On attribue la valeur 0 à cette limite par convention.

Expressions**Variations de S en coordonnées T, V**

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

$$S(T_f, V_f) = S(T_i, V_i) + nR \left(\int_{T_i}^{T_f} \frac{1}{\gamma-1} \frac{dT}{T} + \ln \frac{V_f}{V_i} \right)$$

$$= S(T_i, V_i) + nR \left(\frac{1}{\gamma-1} \ln \frac{T_f}{T_i} + \ln \frac{V_f}{V_i} \right)$$

Les expressions intégrées en T sont valables pour $\gamma = cste$, ie gaz monoatomique, ou diatomique aux T usuelles

Variations de S en coordonnées T, P

$$dS = nR \left(\frac{\gamma}{\gamma-1} \frac{dT}{T} - \frac{dP}{P} \right)$$

$$S(T_f, P_f) = S(T_i, P_i) + nR \left(\int_{T_i}^{T_f} \frac{\gamma}{\gamma-1} \frac{dT}{T} - \ln \frac{P_f}{P_i} \right)$$

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

Les expressions intégrées en T sont valables pour $\gamma = cste$, ie gaz monoatomique, ou diatomique aux T usuelles

Variations de S en coordonnées P, V

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

$$S(P_f, V_f) = S(P_i, V_i) + nR \left(\int_{T_i}^{T_f} \frac{1}{\gamma-1} \frac{dP}{P} + \frac{\gamma}{\gamma-1} \frac{dV}{V} \right)$$

$$= S(P_i, V_i) + \frac{nR}{\gamma-1} \left(\ln \frac{P_f}{P_i} + \gamma \ln \frac{V_f}{V_i} \right)$$

Les expressions intégrées en T sont valables pour $\gamma = cste$, ie gaz monoatomique, ou diatomique aux T usuelles

Lois de Laplace**Définition : Transformation isentropique**

Une transformation d'un système S est dite *isentropique* quand la variation de l'entropie de S est nulle à l'issue de la transformation :

$$\Delta S = 0.$$

Lois de Laplace

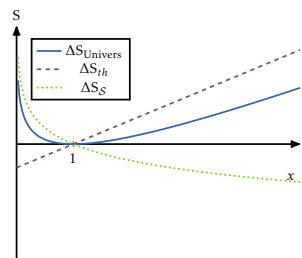
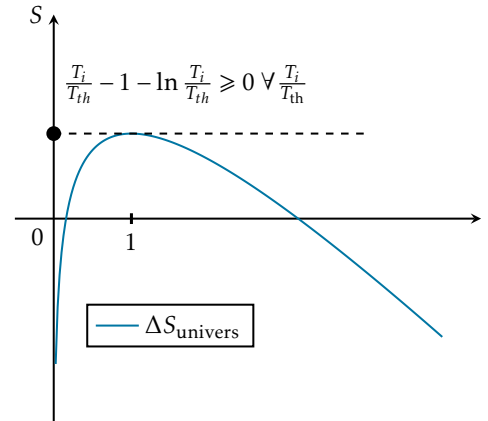
Lors d'une transformation *isentropique* (par exemple une adiabatique réversible) d'un gaz *parfait* pour lequel $\gamma = \text{cste}$, on a :

$$\begin{cases} PV^\gamma & = \text{cste} \quad \heartsuit \\ TV^{\gamma-1} & = \text{cste} \\ T^\gamma P^{1-\gamma} & = \text{cste} \end{cases}$$

Expression de S **Variations de l'entropie d'une phase condensée idéale**

Les variations de l'entropie d'un *corps pur* modélisé par une *phase condensée incompressible et indilatable* sont données par :

$$dS = \frac{C(T) dT}{T} \quad S(T_f) = S(T_i) + \int_{T_i}^{T_f} \frac{C(T) dT}{T}$$

 ΔS lors de l'équilibrage**Détermination de la température d'équilibre****Exercice**

Un gaz parfait est contenu dans une enceinte fermée par un piston mobile verticalement et sans frottement. L'ensemble est en contact thermique avec un thermostat à la température T_{th} . Initialement le gaz est en équilibre thermodynamique, le piston de masse m et d'aire S étant soumis à son poids et à la force de pression exercée par l'atmosphère de pression uniforme et stationnaire P_0 . Le volume initial est V_i .

- On comprime le gaz jusqu'à la pression P_f . Déterminer l'état du système à l'équilibre thermodynamique.
- La compression est infiniment lente : que peut-on dire de l'entropie créée ?
 - Quelle est la variation d'énergie interne du gaz ?
 - Calculer le travail reçu par le gaz, puis le transfert thermique Q reçu par le gaz et celui Q_{th} reçu par le thermostat.
 - En déduire les variations d'entropie du gaz et du thermostat puis celle de l'univers. Commenter les signes de chacune de ces variations.
- La transformation est maintenant brutale.
 - Comparer les variations d'énergie interne et d'entropie du gaz à celles du cas précédent.
 - Déterminer le travail et le transfert thermique reçus par le gaz et le transfert thermique reçu par le thermostat.
 - En déduire les variations d'entropie du gaz, du thermostat et de l'univers. Commenter les signes de chacune de ces variations.