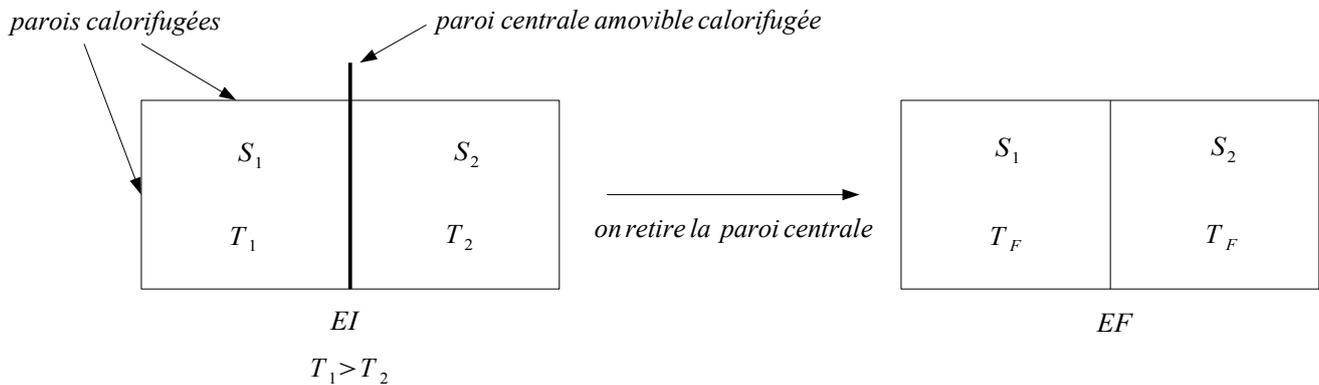


I. Phénomènes irréversibles : introduction

1. Insuffisance du premier principe

Exemple : on considère deux solides subissant la transformation suivante :



On considère le système S_2 . Le premier principe appliqué à ce système donne :

$$\Delta U_2 = W_2 + Q_2 \text{ avec } \begin{cases} \Delta U_2 = C_2(T_F - T_2) = Q_2 \\ W_2 = 0 \end{cases} \text{ car transformation isochore.}$$

Le premier principe permet d'avoir Q_2 positif ou négatif or, expérimentalement, on a toujours évolution du système de l' EI vers l' EF (i.e. $Q_2 > 0$) et on n'observera jamais l'évolution inverse (i.e. $Q_2 < 0$). Autrement dit, le transfert thermique spontané s'effectue toujours du corps le plus chaud vers le corps le plus froid.

Conclusion : le premier principe ne prévoit pas :

- le sens réel d'une transformation ;
- si une transformation est réversible, irréversible ou impossible.

Il y a nécessité d'un deuxième principe de la thermodynamique ! (né de cette idée, en 1850, par Clausius).

2. Causes d'irréversibilité

L'irréversibilité provient d'une inhomogénéité au sein du système :

- inhomogénéité de température (exemple précédent) ou de pression
- inhomogénéité de concentration de particules
- phénomènes dissipatifs : frottements solides, fluides ou effet Joule (inhomogénéité de quantité de mouvement)
- réaction chimique (inhomogénéité de potentiel chimique).

En pratique, réversible = quasistatique + pas de cause d'irréversibilité.

II. Le deuxième principe de la thermodynamique

1. Énoncé

Pour tout système thermodynamique, il existe une fonction d'état extensive non conservative appelée entropie, notée S , telle que pour toute transformation finie :

$$\Delta S = S_{\text{éch}} + S_{\text{créée}} \text{ avec}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} S_{\text{éch}} = \sum_{i \text{ thermostats}} \frac{Q_i}{T_i} \text{ où } Q_i \text{ est le transfert thermique entre le thermostat de température } T_i \text{ et le système.} \\ S_{\text{créée}} \begin{cases} > 0 \text{ si transformation irréversible} \\ = 0 \text{ si transformation réversible} \end{cases} \end{array} \right.$$

Unité de S : $J.K^{-1}$

2. Remarques

- S étant une fonction d'état, ΔS ne dépend que de l'EI et de l'EF mais pas du chemin suivi par la transformation.
ATTENTION : $S_{\text{éch}}$ et $S_{\text{créée}}$ dépendent du chemin suivi par la transformation !
- S est extensive : si $\Sigma = \Sigma_1 + \Sigma_2$ alors $S(\Sigma) = S(\Sigma_1) + S(\Sigma_2)$ donc $\Delta S(\Sigma) = \Delta S(\Sigma_1) + \Delta S(\Sigma_2)$.
- \rightarrow 1er principe = principe de conservation (de l'énergie)
 \rightarrow 2ème principe = principe d'évolution (on calcule $S_{\text{créée}}$ et on sait si la transformation est possible ou non et si elle est réversible ou non).
- On peut avoir $\Delta S = S_{\text{éch}} + S_{\text{créée}} < 0$ mais on a toujours $S_{\text{créée}} \geq 0$!
- Cas particulier d'un système isolé : $S_{\text{éch}} = 0$ donc $\Delta S = S_{\text{créée}} \geq 0$: l'entropie d'un système isolé ne peut qu'augmenter !
Exemple : l'univers.

III. Calcul de $S_{\text{créée}}$

Le calcul direct est, en général, impossible !

\rightarrow un seul cas accessible : transformation réversible $\Rightarrow S_{\text{créée}} = 0$.

\rightarrow sinon : calcul indirect via le second principe :

$$\Delta S = S_{\text{éch}} + S_{\text{créée}} \text{ donc } S_{\text{créée}} = \Delta S - S_{\text{éch}}.$$

Remarque : le « savoir-faire » du calcul de ΔS est hors programme en ATS et ne limite en rien l'étude des machines dithermes (T4) ou industrielles (T6) qui est le but du programme.

En attendant T4 et T5 qui montreront comment connaître ΔS de manière simple, l'expression de la fonction d'état entropie S ou de sa variation ΔS sera donnée si elle est nécessaire. On aura :

- Pour une phase condensée : $S_{\phi c}(T) = C \ln T + cte$ ou $\Delta S_{\phi c} = C \ln \left(\frac{T_F}{T_I} \right)$.
- Pour un gaz parfait : $S_{GP}(T, V) = C_v \ln(T) + nR \ln(V) + cte'$ ou $\Delta S_{GP} = C_v \ln \left(\frac{T_F}{T_I} \right) + nR \ln \left(\frac{V_F}{V_I} \right)$
ou $S_{GP}(T, P) = C_p \ln(T) - nR \ln(P) + cte''$ ou $\Delta S_{GP} = C_p \ln \left(\frac{T_F}{T_I} \right) - nR \ln \left(\frac{P_F}{P_I} \right)$.

IV. Cas particulier d'une transformation isentropique

1. Transformation isentropique

Une transformation est dite **isentropique** lorsque **l'entropie du système est conservée** au cours de la transformation. En particulier, on aura $S(EF) = S(EI)$.

2. Lois de Laplace pour un gaz parfait

Lors d'une transformation **isentropique d'un gaz parfait**, les lois de Laplace sont vérifiées : $P V^\gamma = cte_1$

$$\Leftrightarrow T V^{\gamma-1} = cte_2 \Leftrightarrow P^{1-\gamma} T^\gamma = cte_3 .$$

Le passage d'une loi de Laplace à une autre se fait simplement par l'équation d'état du gaz parfait $P V = n R T$.

En particulier, on pourra donner un lien direct entre pression et volume de l'état final et de l'état initial :

$$P_F V_F^\gamma = P_I V_I^\gamma .$$

Démonstration :

on utilise la donnée $S_{GP}(T, V) = C_v \ln(T) + nR \ln(V) + cte'$:

au cours de la transformation, $C_v \ln(T) + nR \ln(V) + cte' = cte$ donc $C_v \ln(T) + nR \ln(V) = cte''$.

Avec $C_v = \frac{nR}{\gamma-1}$, il vient $\ln(T) + (\gamma-1) \ln(V) = cte'''$ soit $\ln(T V^{\gamma-1}) = cte'''$ d'où la deuxième loi de Laplace en prenant l'exponentielle de cette expression.

3. Représentation d'une transformation isentropique dans le diagramme de Watt

Le but de ce paragraphe est de savoir distinguer une transformation isentropique ($P = \frac{cte_1}{V^\gamma}$ avec $\gamma > 1$) par rapport à une transformation isotherme ($P = \frac{cte}{V}$) dans le diagramme de Watt (ou Clapeyron) :



4. Cas d'une transformation adiabatique réversible d'un gaz parfait

On applique le second principe : $\Delta S = S_{ech} + S_{crée}$ avec $\begin{cases} S_{ech} = 0 \text{ car transformation adiabatique} \\ S_{crée} = 0 \text{ car transformation réversible} \end{cases}$.

On a alors $\Delta S = 0$ au cours de la transformation : la transformation est **isentropique**. Le système étant un gaz parfait en système fermé, **les lois de Laplace sont vérifiées**.

Remarque : on vient de démontrer qu'une transformation adiabatique réversible est isentropique mais attention, une transformation isentropique n'est pas nécessairement adiabatique réversible !