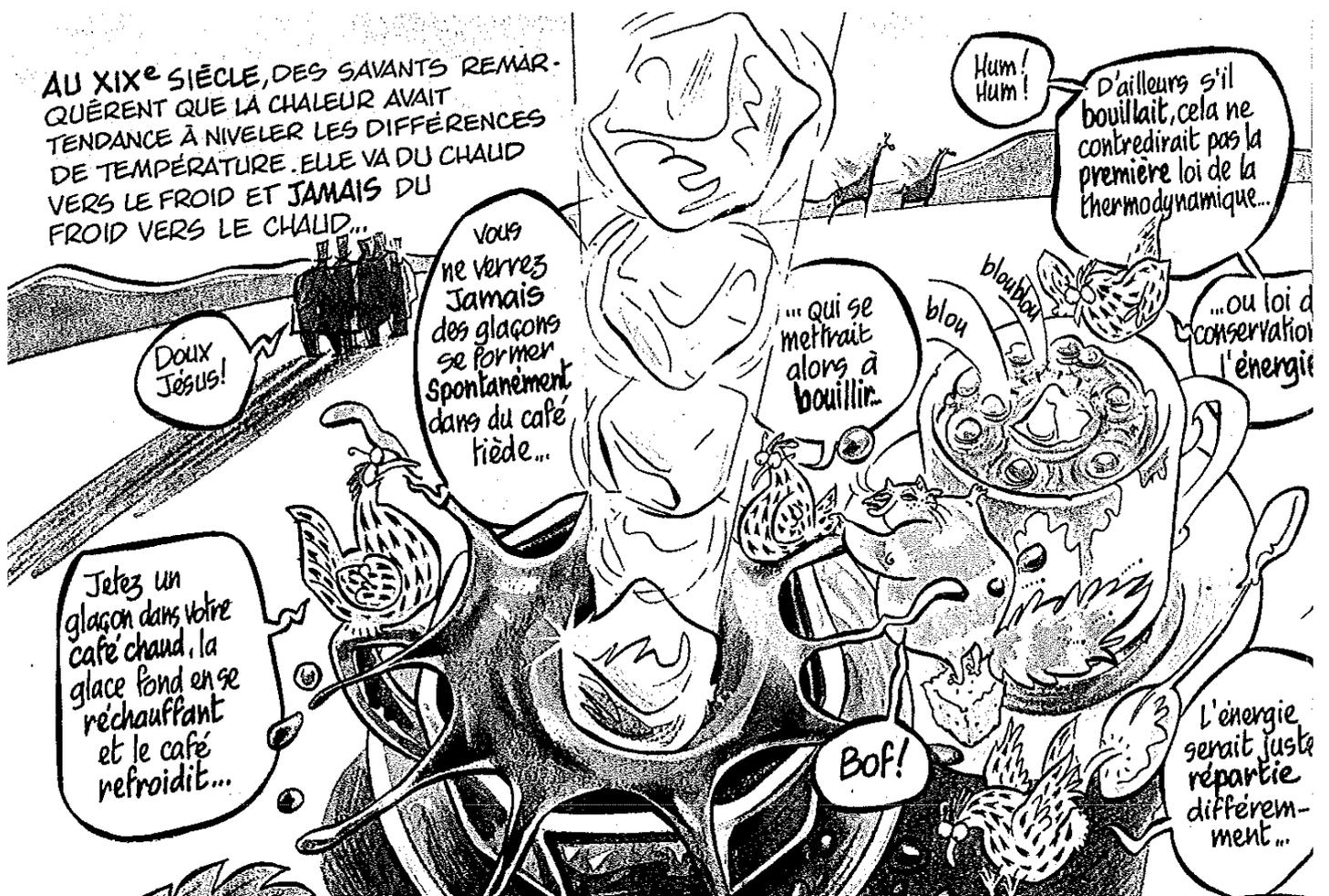


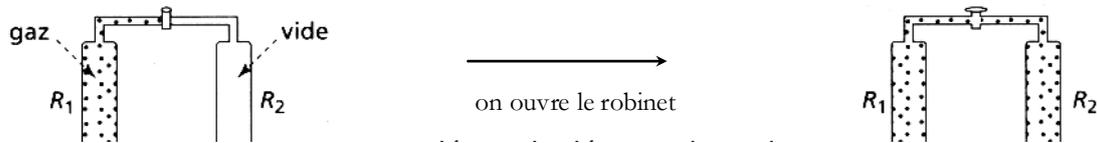
Deuxième principe de la thermodynamique : bilans d'entropie

Partie I

Irréversibilité en thermodynamique



1 Insuffisance du premier principe : nécessité d'un principe d'évolution



Considérons la détente de Joule-Gay-Lussac : le gaz subit une transformation irréversible. Au bout d'un temps bref, le gaz occupe uniformément l'ensemble des récipients R_1 et R_2 : les paramètres macroscopiques décrivant l'état du gaz ne varient dès lors plus, et on dit que le système est en équilibre.

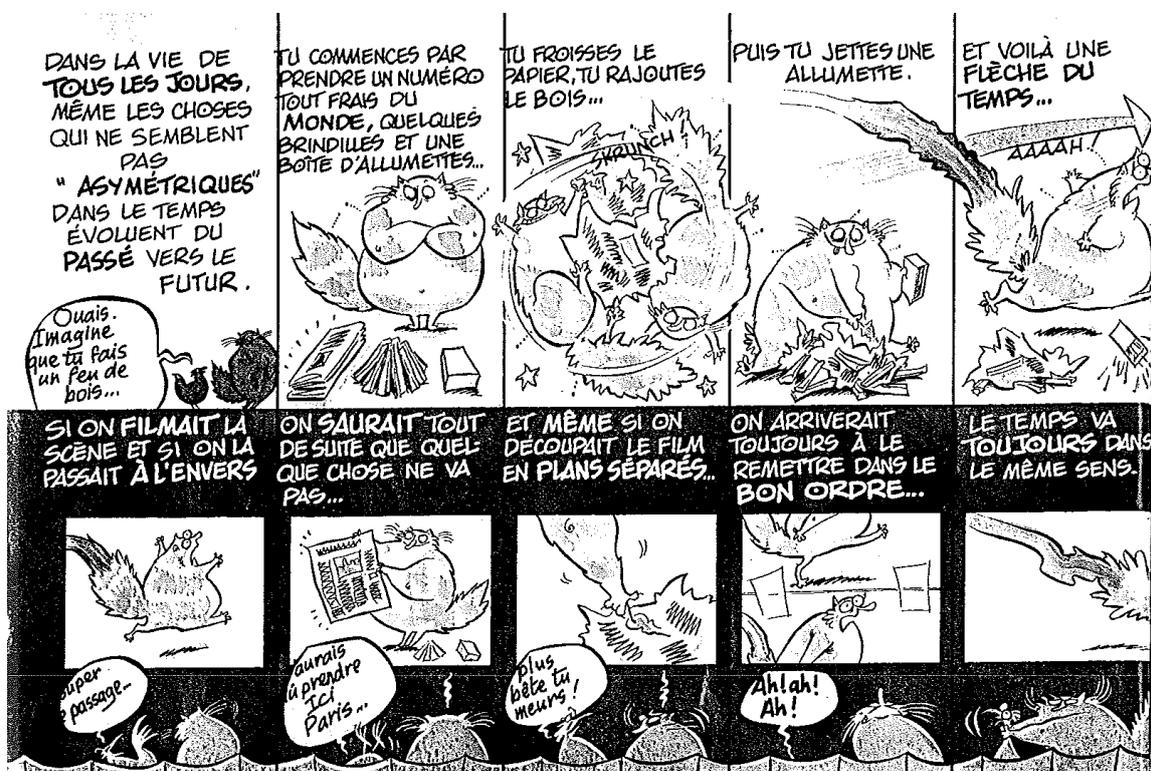
Le bilan d'énergie (c'est-à-dire l'application du premier principe au gaz) donne $\Delta U = 0$ (cf. chapitre 14). Ce bilan ne traduit en rien le fait que le gaz se détend dans R_2 . Mécaniquement, il se pourrait qu'au hasard des mouvements d'agitation thermique, toutes les molécules reviennent d'elles-mêmes dans R_1 en laissant R_2 vide. Le bilan énergétique serait inchangé.

Nous savons cependant qu'une telle évolution n'est jamais observée : le bilan d'énergie $\Delta U = 0$ est impuissant pour nous donner le sens d'une évolution spontanée.

Il apparaît donc au stade où nous en sommes, que la thermodynamique est incomplète : le premier principe ne rend pas compte de l'impossibilité de renverser le cours du temps pour une transformation réellement observée. C'est le second principe qui va remédier à ce manque.

2 Rappels : transformations réversibles et irréversibles

Nous dirons qu'une transformation est **réversible** si elle est quasi-statique et qu'il est possible d'en inverser le sens en passant exactement par les mêmes états intermédiaires, par une modification infinitésimale des contraintes extérieures au cours de l'évolution.



Un bon critère de réversibilité est d'imaginer si le film de la transformation est passé à l'envers. Si ce spectacle semble improbable, c'est que la transformation est irréversible. Notez que *toute transformation réversible est nécessairement quasi-statique*. **La réciproque est fautive** (existence de frottements par exemple).

3 Principales causes d'irréversibilité

La liste n'est pas exhaustive, mais il s'agit des causes les plus couramment rencontrées

a) Frottements

Les forces de frottements ont un travail négatif quelle que soit la transformation. Ce travail s'accompagne d'un échauffement des parties de système en contact. En inversant le sens de la transformation, les parois ne se refroidissent pas! L'existence de frottements rend la transformation irréversible.

On peut cependant se demander s'il n'existe pas de transformation limite réversible c'est-à-dire que si en procédant de manière particulière (voire idéale) on ne peut pas imaginer rendre la transformation réversible. Distinguons le frottement solide (ou sec) du frottement visqueux :

- le frottement solide se manifeste grossièrement comme une force constante qu'une surface exerce sur l'autre (c'est ce frottement qui est responsable du crissement de deux plaques de métal qu'on frotte l'une contre l'autre). On ne peut donc pas l'annuler.
- le frottement visqueux se manifeste comme une force f proportionnelle à la vitesse v de déplacement relative des surfaces : $f = \alpha v$. On peut rendre f aussi petit qu'on le souhaite en diminuant v . On peut faire tendre (n par la pensée \dot{z}) une transformation manifestement irréversible vers une transformation réversible limite si l'on imagine que v à chaque instant est infiniment petit.

b) Phénomènes de diffusion de particules

Lorsque l'on place une goutte d'encre dans l'eau, on observe que les molécules tendent à se propager dans l'eau. Il s'agit du phénomène de diffusion : la Nature n'aime pas les inhomogénéités qu'elle tend à faire disparaître. Lorsque l'on place une goutte d'encre en un lieu de l'eau, la concentration en encre en ce lieu est très supérieure à celle en les autres lieux de l'eau (puisque il n'y avait pas d'encre dans l'eau!). Cette inhomogénéité flagrante est le moteur d'une homogénéisation de l'encre qui n diffuse \dot{z} dans l'eau.

Le phénomène de diffusion de particules, quoique quasi-statique, est manifestement irréversible.

c) Déséquilibres thermiques

Pour qu'un transfert thermique se produise entre deux systèmes, ils doivent être à des températures différentes, et la chaleur est reçue effectivement par le système le plus froid. Pour que l'échange soit réversible, c'est-à-dire que le système (de température T) puisse recevoir effectivement de la chaleur du milieu extérieur (de température T_{ext}) et en céder effectivement par une inversion infinitésimale des contraintes de la transformation, il faut que le système et le milieu extérieur soient à des températures infiniment voisines de sorte qu'une variation infiniment petite d'une des températures permette d'inverser le sens de l'échange.

Si les frontières du système/milieu extérieur sont diathermanes, pour que la transformation soit réversible il faut au moins (condition nécessaire mais pas suffisante) que $T \approx T_{\text{ext}}$ (condition d'équilibre thermique) au cours de l'évolution.

d) Déséquilibres mécaniques

Si, au cours de la transformation il existe un travail des forces pressantes, pour qu'elle soit au moins quasi-statique, la pression P du système doit être proche de la pression P_{ext} du milieu extérieur².

1. Ce phénomène de diffusion explique aussi le fait qu'une odeur se répand dans une pièce après ouverture d'une bouteille de parfum par exemple, l'air cherchant à homogénéiser la concentration en parfum dans toute la pièce.

2. De manière générale, si le système échange un autre type de travail avec le milieu extérieur, ce travail étant caractérisé par une grandeur intensive y_{ext} , la réversibilité implique que $y = y_{\text{ext}}$ où y est la grandeur intensive de même nature caractérisant le système.

Pour qu'une transformation – au cours de laquelle le travail des forces pressantes intervient – soit réversible, il faut au moins (condition nécessaire mais pas suffisante) que $P \approx P_{\text{ext}}$ (condition d'équilibre mécanique) au cours de l'évolution.

e) Réactions chimiques

Les réactions chimiques observées par la mise en présence des réactifs sont généralement irréversibles. Pour réaliser une transformation réversible, il faut que le système soit dans un état d'équilibre chimique; une très légère modification de la pression, de la température ou de la quantité d'un des constituants permet alors de changer le sens de la réaction chimique.

f) Synthèse

Parmi les sources de l'irréversibilité, on retiendra :

- les frottements;
- la discontinuité d'une grandeur intensive à la frontière système/milieu extérieur;
- les réactions chimiques.

4 L'impossible transformation réversible

L'analyse de quelques causes d'irréversibilité illustre qu'elles sont nombreuses et qu'elles sont un écueil délicat à éviter. Plus particulièrement si l'on veut qu'à chaque instant $T = T_{\text{ext}}$ et $P = P_{\text{ext}}$ (avec T_{ext} et P_{ext} susceptibles de varier...) il faut que les évolutions soient infiniment lentes afin que la transformation soit une succession d'états d'équilibre.

La notion de transformation réversible constitue donc un idéal vers lequel on peut tendre, mais qu'on ne peut pas réaliser. Ceci ne nous empêche aucunement de l'imaginer.

Partie II

Deuxième principe de la thermodynamique : notion d'entropie

1 Énoncé de Prigogine

a) Énoncé

Pour tout système thermodynamique Σ fermé, il existe une fonction thermodynamique S nommée entropie telle que

- ① S est une fonction d'état;
- ② S est extensive;
- ③ Au cours d'une transformation, entre l'état d'équilibre initial I et l'état d'équilibre final F , la variation d'entropie S est

$$\Delta S = S_F - S_I = S_{\text{échangée}}^{I \rightarrow F} + S_{\text{créée}}^{I \rightarrow F}$$

où

- $S_{\text{échangée}}^{I \rightarrow F}$ est l'entropie **échangée** lors de la transformation. On peut la calculer en sommant les entropies *élémentaires* échangées $\delta S_{\text{échangée}}$ le long du chemin suivi

$$S_{\text{échangée}}^{I \rightarrow F} = \int_I^F \delta S_{\text{échangée}} \quad \text{avec} \quad \delta S_{\text{échangée}} = \frac{\delta Q}{T_{\text{échange}}}$$

avec δQ le transfert thermique élémentaire échangé avec l'extérieur à la température d'échange $T_{\text{échange}}$ (c'est-à-dire la température de la surface fermée qui délimite la frontière entre Σ et le milieu extérieur).

- $S_{\text{créée}}^{I \rightarrow F} \geq 0$ est l'entropie **créée** par irréversibilité au cours de la transformation (elle est strictement positive si la transformation est irréversible, et nulle si la transformation est réversible).

Entropie S , entropie échangée $S_{\text{échangée}}$ et entropie créée $S_{\text{créée}}$ ont toutes même unité, soit celle de $Q/T_{\text{échange}}$ c'est-à-dire $J.K^{-1}$.

Les différentes entropies se mesurent en $J.K^{-1}$

b) Propriétés

- S est une fonction d'état donc $\Delta S = S_F - S_I$ ne dépend pas du chemin suivi pour aller de l'état I à l'état F.
- En revanche, $S_{\text{échangée}}^{I \rightarrow F}$ dépend de l'évolution suivie pour aller de l'état I à l'état F. $S_{\text{échangée}}^{I \rightarrow F}$ n'est pas une fonction d'état (c'est pour cela qu'on n'écrit pas $\Delta S_{\text{échangée}}^{I \rightarrow F}$).
- Par conséquent, $S_{\text{créée}}^{I \rightarrow F} = \Delta S - S_{\text{échangée}}^{I \rightarrow F}$ dépend de l'évolution suivie pour aller de l'état I à l'état F. $S_{\text{créée}}^{I \rightarrow F}$ n'est pas non plus une fonction d'état (c'est pour cela qu'on n'écrit pas $\Delta S_{\text{créée}}^{I \rightarrow F}$).

c) Commentaires

L'écriture $\Delta S = S_{\text{échangée}} + S_{\text{créée}}$ nous apprend que

L'entropie n'est pas une grandeur conservative!

En effet, elle peut varier sans échange d'entropie (l'entropie apparaît à toute seule). Si l'on devait donner une formulation du premier principe calquée sur celle du Second principe, il viendrait $\Delta E = E_{\text{échangée}} + E_{\text{créée}}$ où $E_{\text{échangée}} = W + Q$ (l'échange peut se faire de deux manières : travail et transfert thermique) et $E_{\text{créée}} = 0$ (l'énergie du système ne varie que lorsqu'elle est échangée : l'énergie est une grandeur conservative).

L'énoncé du second principe fait intervenir Q mais pas W :

Le second principe fait jouer un rôle fondamentalement différent au travail et au transfert thermique.

2 Énoncé historique

a) Énoncé

L'énoncé historique est un cas particulier de l'énoncé de Prigogine. Il se restreint aux systèmes thermiquement isolés (c'est-à-dire n'échangeant pas d'énergie par transfert thermique : $Q = 0$). Il s'en suit que $\delta S_{\text{échangée}} = \delta Q/T_e = 0$ soit $S_{\text{échangée}}^{I \rightarrow F} = 0$ donc $\Delta S = S_F - S_I = S_{\text{créée}}^{I \rightarrow F} \geq 0$. On obtient donc l'énoncé suivant

Soit un système thermodynamique Σ **fermé**, il existe une grandeur thermodynamique S nommée entropie, extensive (①), fonction de l'état du système (= paramétrée par les variables d'état) (②) qui ne peut que croître au cours de l'évolution d'un système **thermiquement isolé** : $\Delta S \geq 0$ (③).

Il s'en suit que l'entropie de l'Univers tout entier (par définition thermiquement isolé de l'extérieur) ne peut qu'augmenter au cours du temps.

b) Propriétés

On trouve que pour l'évolution **réversible** d'un système thermiquement isolé $\Delta S = 0$ puisque le caractère isolé empêche tout échange d'entropie avec l'extérieur et le caractère réversible empêche toute création d'entropie : l'entropie ne varie pas (on parle d'évolution isentropique).

Inversement, lors de l'évolution **irréversible** d'un système thermiquement isolé l'entropie ne peut qu'augmenter $\Delta S > 0$.

3 Transformations isentropiques

On dit que l'évolution d'un système est isentropique lorsque l'entropie du système à l'état initial est égale à l'entropie du système à l'état final :

$$\Delta S = S_F - S_I = 0$$

Une évolution adiabatique ($Q = 0$ donc $S_{\text{échangée}} = 0$) réversible ($S_{\text{créée}} = 0$) d'un système est isentropique ($\Delta S = S_{\text{échangée}} + S_{\text{créée}} = 0$).

$$\text{Adiabatique réversible} \implies \text{isentropique}$$

En revanche, la réciproque est fautive, on peut très bien imaginer une évolution isentropique ($\Delta S = 0$) telle que $S_{\text{échangée}} = -S_{\text{créée}}$, vous en verrez un exemple en seconde année³.

~~$$\text{Isentropique} \implies \text{adiabatique réversible}$$~~

Néanmoins, dans certains contextes, il peut arriver qu'un énoncé d'exercice parle d'isentropique alors qu'en fait il veut dire adiabatique réversible. Ce devrait être relativement rare, mais la confusion n'est pas exclue donc ce sera à vous d'être vigilant : si vous n'arrivez vraiment pas à avancer avec l'hypothèse isentropique, essayez d'attaquer le problème en vous plaçant dans le cadre d'une évolution adiabatique réversible.

4 Entropie = Mesure du désordre ambiant

Considérons une boîte contenant quatre particules numérotées de 1 à 4. On considère un cas simplifié où les particules peuvent se trouver soit dans la partie gauche, soit dans la partie droite de la boîte. On veut essayer de déterminer la probabilité d'avoir toutes les particules d'un côté de la boîte comparée à la probabilité que les deux demi-boîtes soient remplies autant l'une que l'autre. Si l'on réfléchit en terme de nombre d'arrangements, il y a

- Un seul arrangement tel qu'aucune particule ne se trouve du côté gauche de la boîte (toutes les particules sont du côté droit de la boîte).
- 4 arrangements tel qu'il n'y ait qu'une seule particule à gauche (cela peut être n'importe laquelle des 4 particules).
- 6 arrangements où il y a deux particules à gauche et deux à droites (couples 1/2, 1/3, 1/4, 2/3, 2/4 et 3/4)
- À nouveau 4 arrangements avec trois particules à gauche (donc une particule à droite).
- Et finalement un unique arrangement où toutes les particules sont à gauche (et aucune à droite).

Sur ce petit exemple, on voit qu'il est plus probable d'avoir une situation où les particules sont équitablement réparties de chaque côté. Et cela se développe rapidement si on augmente le nombre de particules. En effet, si on continue sur notre modèle des demi-boîtes, on se rend compte que le nombre de manière de répartir p particules parmi un total de n dans une demi-boîte est donné par le coefficient binomial

$$\binom{n}{p} = \frac{n!}{p!(n-p)!}$$

Ainsi, une petite simulation Python permet d'explorer ce qui se passe lorsqu'on met plus plus de particules dans le système

3. Par exemple lors de la conduction de chaleur dans un barreau métallique en régime stationnaire.

```

1 import scipy as sp
2 import scipy.special # Pour avoir accès aux coefficients binomiaux
3
4 n = 100 # Nombre de particules
5 # La répartition donnée par les coefficients binomiaux
6 nb_config = [sp.special.binom(n,i) for i in range(n)]
7
8 import matplotlib.pyplot as plt
9 plt.bar(list(range(n)),nb_config,1)
10 plt.xlabel('Nombre de particule du cote gauche de la boite')
11 plt.ylabel('Nombre de configurations correspondantes')
12 plt.title('Repartition dans deux demi-boites')
13 plt.savefig('PS/T5_boltzmann.eps')

```

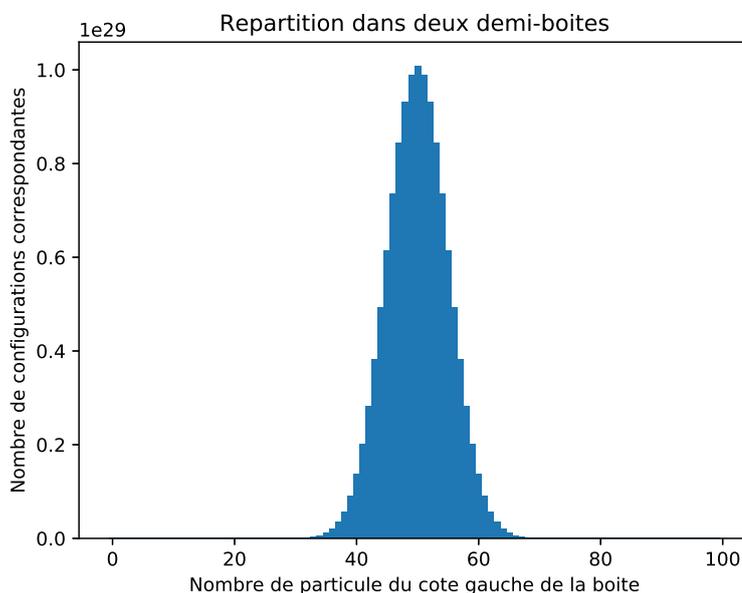
Sur le graphique ci-contre, on remarque que la probabilité d'avoir un déséquilibre de plus de 10 particules en plus ou en moins par rapport à la moyenne sur un total d'à peine 100 est rapidement négligeable. Regardez l'échelle verticale : il y a $1,0 \cdot 10^{29}$ configurations où les deux côtés de la boîte sont autant remplis l'un que l'autre alors qu'il n'en existe qu'une unique où toutes les particules sont du côté gauche...

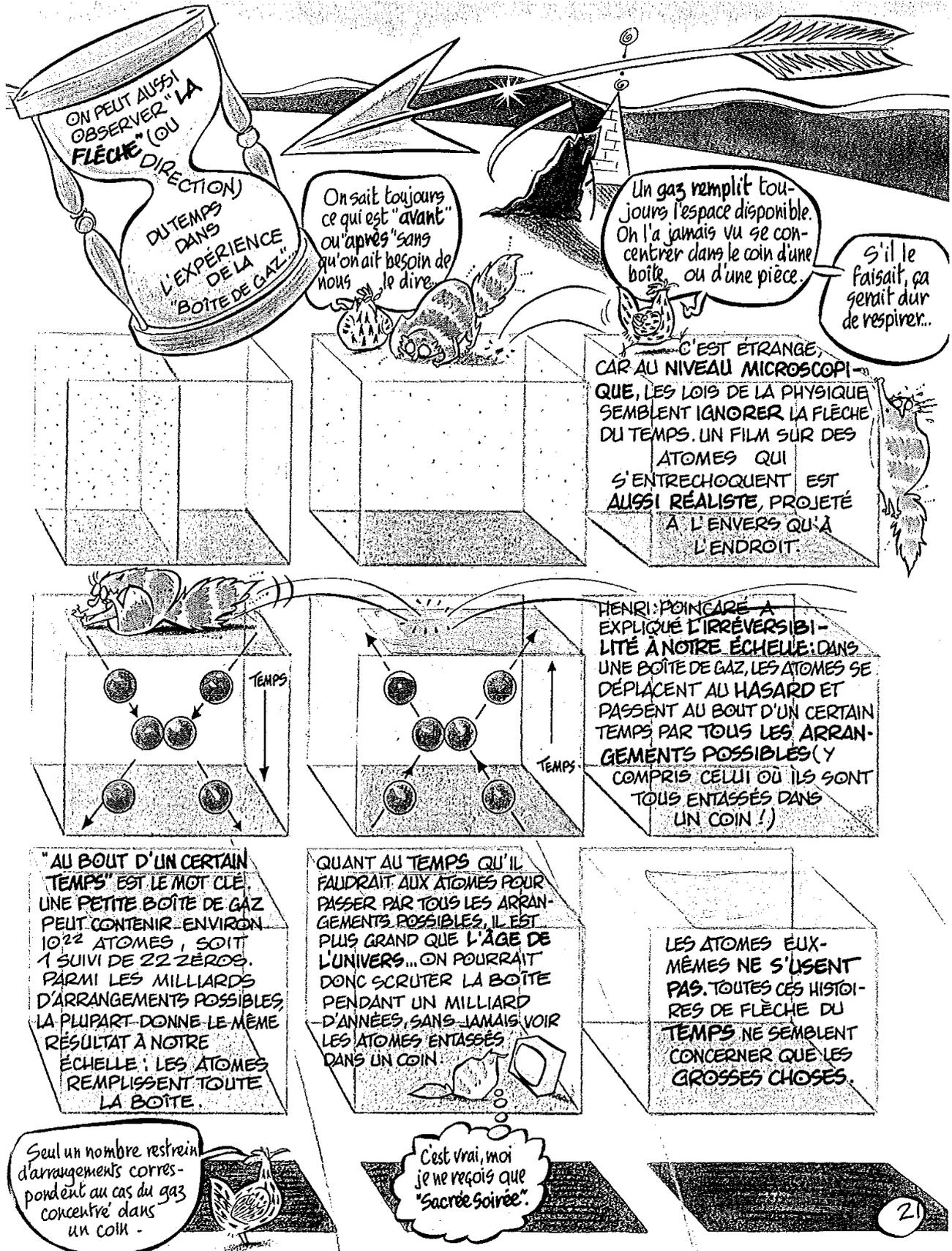
On comprend bien que lorsqu'il y a 10^{23} particules dans une boîte de gaz, la probabilité d'observer toutes les particules rassemblées dans un coin de la pièce décroît de manière pour le moins rapide et que le temps nécessaire pour observer une telle configuration soit bien bien bien supérieur à l'âge de l'Univers comme la BD de la page suivante le montre.

La formule de Boltzmann permet de quantifier cet effet en définissant l'entropie d'un état donné comme

$$S = k_B \ln \Omega$$

avec k_B la constante de Boltzmann que l'on a déjà croisé et Ω le nombre de complexions ou nombre de configurations du système qui mènent à cet état donné. Dans notre exemple précédent, le nombre de configurations menant à l'état où toutes les particules sont du côté droit est au nombre de 1, d'où une entropie $S = 0$. Au contraire, le nombre de configurations différentes telles que, au niveau macroscopique, on ait la moitié des particules d'un côté et la moitié de l'autre est au nombre de $1,0 \cdot 10^{29}$, soit $S = k_B \ln(1,0 \cdot 10^{29}) = k_B \times 66$. L'énoncé du second principe qui dit que lors d'une évolution d'un état initial (tout le monde à droite) à l'état d'équilibre final, l'entropie ne peut que croître (en particulier pour une évolution irréversible) permet de déduire immédiatement que l'état d'équilibre sera celui où les particules sont équitablement réparties de part et d'autre puisqu'il s'agit de l'état d'entropie maximale d'après Boltzmann.





ON PEUT AUSSI OBSERVER "LA FLECHE" (OU DIRECTION) DU TEMPS DANS L'EXPERIENCE DE LA "BOITE DE GAZ."

On sait toujours ce qui est "avant" ou "après" sans qu'on ait besoin de nous le dire.

Un gaz remplit toujours l'espace disponible. On l'a jamais vu se concentrer dans le coin d'une boite, ou d'une piece.

S'il le faisait, ça gerait dur de respirer..

C'EST ET RANGE, CAR AU NIVEAU MICROSCOPIQUE, LES LOIS DE LA PHYSIQUE SEMBLENT IGNORER LA FLECHE DU TEMPS. UN FILM SUR DES ATOMES QUI S'ENTRECHOQUENT EST AUSSI REALISTE, PROJETE A L'ENVERS QU'A L'ENDROIT

HENRI POINCARÉ A EXPLIQUE L'IRRÉVERSIBILITÉ À NOTRE ÉCHELLE: DANS UNE BOÎTE DE GAZ, LES ATOMES SE DÉPLACENT AU HASARD ET PASSENT AU BOUT D'UN CERTAIN TEMPS PAR TOUS LES ARRANGEMENTS POSSIBLES (Y COMPRIS CELUI OÙ ILS SONT TOUS ENTASSÉS DANS UN COIN !)

"AU BOUT D'UN CERTAIN TEMPS" EST LE MOT CLÉ. UNE PETITE BOÎTE DE GAZ PEUT CONTENIR ENVIRON 10^{22} ATOMES, SOIT 1 SUIVI DE 22 ZÉROS. PARMI LES MILLIARDS D'ARRANGEMENTS POSSIBLES LA PLUPART DONNE LE MÊME RÉSULTAT À NOTRE ÉCHELLE: LES ATOMES REMPLISSENT TOUTE LA BOÎTE.

QUANT AU TEMPS QU'IL FAUDRAIT AUX ATOMES POUR PASSER PAR TOUS LES ARRANGEMENTS POSSIBLES, IL EST PLUS GRAND QUE L'ÂGE DE L'UNIVERS... ON POURRAIT DONC SCRUTER LA BOÎTE PENDANT UN MILLIARD D'ANNÉES, SANS JAMAIS VOIR LES ATOMES ENTASSÉS DANS UN COIN.

LES ATOMES EUX-MÊMES NE S'USENT PAS. TOUTES CES HISTOIRES DE FLECHE DU TEMPS NE SEMBLENT CONCERNER QUE LES GROSSES CHOSSES.

Seul un nombre restreint d'arrangements correspondent au cas du gaz concentré dans un coin.

C'est vrai, moi je ne reçois que "Sacré Soirée".

Partie III

Variation d'entropie d'un système

1 Entropie d'un gaz parfait

a) Expressions

Pour un gaz parfait, on peut démontrer⁴ que l'entropie s'écrit, pour un gaz parfait dont les capacités thermiques sont indépendantes de T , et à partir d'un état de référence (T_0, V_0, P_0) ,

en variables T et V , il vient

$$S(T, V) = S(T_0, V_0) + nC_{V,m} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + nR \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) = nC_{V,m} \ln(T) + nR \ln(V) + C^{te}$$

où la dernière expression, même si elle a l'inconvénient de faire apparaître des quantité dimensionnée dans le logarithme, permet de calculer facilement les variations d'entropies entre deux états I et F puisque la constante disparaît lors de la différence :

$$\Delta_{IF}S = S_F - S_I = S(T_F, V_F) - S(T_I, V_I) = nC_{V,m} \ln\left(\frac{T_F}{T_I}\right) + nR \ln\left(\frac{V_F}{V_I}\right)$$

en variables T et P , il vient⁵

$$S(T, P) = S(T_0, P_0) + nC_{P,m} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - nR \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = nC_{P,m} \ln(T) - nR \ln(P) + C^{te}$$

et

$$\Delta_{IF}S = S_F - S_I = S(T_F, P_F) - S(T_I, P_I) = nC_{P,m} \ln\left(\frac{T_F}{T_I}\right) - nR \ln\left(\frac{P_F}{P_I}\right)$$

en variables P et V , il vient⁶

$$S(P, V) = S(P_0, V_0) + nC_{V,m} \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) + nC_{P,m} \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) = nC_{V,m} \ln(P) + nC_{P,m} \ln(V) + C^{te}$$

et

$$\Delta_{IF}S = S_F - S_I = S(P_F, V_F) - S(P_I, V_I) = nC_{V,m} \ln\left(\frac{P_F}{P_I}\right) + nC_{P,m} \ln\left(\frac{V_F}{V_I}\right)$$

b) Évolution isentropique d'un gaz parfait : loi de Laplace

On considère n moles de gaz parfait de capacités thermiques indépendantes de la température subissant une évolution isentropique. En se souvenant que les capacités thermiques peuvent s'écrire en fonction du coefficient de Laplace γ comme

$$C_{V,m} = \frac{R}{\gamma - 1} \quad \text{et} \quad C_{P,m} = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}$$

On remarque que la formule donnant l'expression de l'entropie se réécrit

$$S(P, V) = nC_{V,m} \ln(P) + nC_{P,m} \ln(V) + C^{te} = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln(P) + \frac{\gamma nR}{\gamma - 1} \ln(V) + C^{te} = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln(PV^\gamma) + C^{te}$$

4. Vous le verrez notamment en deuxième année lorsque vous formulerez la thermodynamique de manière différentielle.

5. On peut la déduire de l'expression précédente puisque $PV = nRT$ et $C_{P,m} - C_{V,m} = R$ pour un gaz parfait.

6. On peut aussi la déduire des expressions précédentes : partir par exemple de $S(T, V)$ et utiliser à nouveau que $PV = nRT$ et $C_{P,m} - C_{V,m} = R$ pour un gaz parfait afin de se débarrasser de la température T .

On en déduit donc que lors d'une isentropique, puisque l'entropie S doit rester constante lors de l'évolution, alors le produit PV^γ doit aussi rester constant et ainsi

Lors d'une évolution isentropique, un gaz parfait de coefficient γ constant suit la loi de Laplace.

2 Entropie d'une phase condensée

L'entropie d'une phase condensée dans le modèle incompressible et indilatable est, avec C est la capacité thermique de la phase condensée,

$$S(T) = S(T_0) + C \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) = C \ln(T) + C^{\text{te}}$$

Rappel

Dire que la phase condensée est incompressible et indilatable signifie que le volume V de la phase ne dépend ni de P , ni de T .

Pour les systèmes condensés dans un modèle incompressible et indilatable, la capacité thermique à volume constant C_V est confondue avec la capacité thermique à pression constante C_P . On parle simplement de capacité thermique C du système.

3 Cas particulier du thermostat

a) Définition

On appelle thermostat ou source de chaleur, un système fermé n'échangeant de l'énergie avec le milieu extérieur que par transfert thermique sans que sa température T_{th} ne varie. T_{th} est sa seule variable d'état (constante par ailleurs). De plus, l'évolution du thermostat est toujours supposée réversible de sorte que

$$\Delta S_{\text{th}} = S_{\text{éch,th}} = \frac{Q_{\text{th}}}{T_{\text{th}}}$$

b) Réalisation

On suppose qu'on peut parler de la capacité thermique C_{th} du thermostat. Appliquons le premier principe au thermostat au cours d'une transformation où le thermostat se contente de recevoir un transfert thermique Q_{th} (puisqu' par définition, il ne peut recevoir d'énergie sous forme de travail)

$$C_{\text{th}} \Delta T_{\text{th}} = \Delta U_{\text{th}} = Q_{\text{th}} \quad \text{donc} \quad \Delta T_{\text{th}} = \frac{Q_{\text{th}}}{C_{\text{th}}}$$

Si l'on veut, qu'à l'issue de l'échange d'énergie, la température du thermostat reste constante, il faut que C tende vers l'infini⁷.

Un thermostat est un modèle limite dont la capacité C_{th} est très largement supérieure à la capacité du système avec lequel il est mis en contact.

La capacité thermique C_{th} est une grandeur extensive. Si le système est homogène, elle proportionnelle à sa quantité de matière. Un thermostat est donc formellement un système homogène infiniment grand. Un système réel s'approche d'autant mieux d'un thermostat qu'il est grand (songer à l'atmosphère, à un lac... pour les exemples les plus classiques).

7. Pour faire cela proprement, il faudrait que $C_{\text{th}} \gg C_\Sigma$ de sorte que $\Delta T_{\text{th}} \ll \Delta T_\Sigma$ où Σ est le système avec lequel le thermostat échange de l'énergie.

c) Variation d'entropie

Considérons un système Σ mis en contact avec un thermostat (th). Le transfert thermique Q_Σ reçu par Σ est bien entendu opposé au transfert thermique Q_{th} reçu par le thermostat (il s'agit de l'énergie qui a été échangée entre les deux systèmes et qui ne diffère donc que par le signe)

$$Q_{th} = -Q_\Sigma$$

De la même manière, l'entropie $S_{éch,\Sigma}$ reçue par échange par Σ vaut l'opposé de celle $S_{éch,th}$ reçue par échange par le thermostat.

$$S_{éch,\Sigma} = -S_{éch,th} = -\frac{Q_{th}}{T_{th}} = \frac{Q_\Sigma}{T_{th}}$$

Pour le thermostat, l'évolution est réversible (par définition), mais ce n'est a priori pas le cas pour Σ pour lequel $S_{créé,\Sigma} \geq 0$, de sorte que

$$\Delta S_\Sigma = S_{éch,\Sigma} + S_{créé,\Sigma} \geq S_{éch,\Sigma} = \frac{Q_\Sigma}{T_{th}}$$

Cette relation sera particulièrement utile lors de l'étude des machines thermiques dans le chapitre $\mathcal{T}6$ notamment pour démontrer l'inégalité de Clausius.

4 Cas particulier d'une transition de phase

Lorsqu'un corps pur évolue d'un état d'équilibre à un autre, on assiste dans certaines conditions à une modification importante et soudaine de ces propriétés optiques, mécaniques, électriques... On dit alors qu'il subit un changement (transition) d'état (de phase). Ces phénomènes sont couramment observés, qu'il s'agisse du changement de l'eau liquide en vapeur ou en glace, mais cette définition englobe également d'autres phénomènes comme le passage du fer α (réseau métallique cubique centré) au fer γ (réseau métallique cubique à faces centrées) à une température de 1176 K sous pression atmosphérique, c'est alors une variation allotropique.

On considère un changement d'état se faisant à la température T au contact d'un thermostat. Un changement de phase est un phénomène **réversible** de sorte que $\Delta S(T) = S_{éch}(T) = Q/T$. De plus, on a vu qu'à une température donnée, la transition de phase se fait à pression constante de sorte que $Q = \Delta H(T)$. Ainsi, $\Delta H(T) = T \Delta S(T)$ soit, en divisant par la masse du système,

$$\Delta_{12} h(T) = T \Delta_{12} s(T)$$

Partie IV

Troisième principe de la thermodynamique : principe de Nernst

L'entropie a, jusqu'à maintenant, été définie à une constante additive près ce qui ne nous gêne pas puisqu'on nous nous intéressons à des variations d'entropie. On peut, pour les solides, calculer cette constante grâce au troisième principe de la thermodynamique :

L'entropie d'un corps pur, parfaitement cristallisé, tend vers zéro, lorsque la température thermodynamique T tend vers zéro.

Ce principe affirme simplement que l'entropie est absolue : la constante additive n'est en fait pas arbitraire.

Bilans d'entropie

1 Méthode de calcul

Voici la méthode à suivre lorsqu'il s'agit de faire un bilan d'entropie.

- ① On définit clairement le système Σ sur lequel on travaille, ainsi que l'état initial I, l'état final F, et la transformation pour aller de I à F.
- ② On calcule $\Delta S = S_F - S_I$ en utilisant les identités thermodynamiques.
- ③ On calcule $S_{\text{échangée}}^{I \rightarrow F} = \frac{Q}{T_{\text{éch}}}$
 - Pour une transformation adiabatique, $Q = 0$ de sorte que $S_{\text{échangée}}^{I \rightarrow F} = 0$.
 - Sinon Q est exprimé grâce au premier principe ($Q = \Delta U - W$). La température d'échange $T_{\text{éch}}$ est la température de la frontière (système/milieu extérieur). En classes préparatoires, on n'envisage souvent que le cas où le milieu extérieur est un thermostat. Dans ce cas, la température d'échange est imposée par le thermostat : $T_{\text{éch}} = T_{\text{th}}$.
- ④ On en déduit $S_{\text{créée}}^{I \rightarrow F} = \Delta_{\text{IF}} S - S_{\text{échangée}}^{I \rightarrow F}$, puis
 - Si $S_{\text{créée}} > 0$ alors la transformation est irréversible.
 - Si $S_{\text{créée}} = 0$ alors la transformation est réversible.
 - Si $S_{\text{créée}} < 0$ alors la transformation est impossible.

Dans tous les cas, il n'y a pas lieu de s'extasier devant le bilan entropique. Si vous trouvez que $S_{\text{créée}} > 0$, vous devez être capable d'exhiber clairement la source d'irréversibilité. Si au contraire vous trouvez que $S_{\text{créée}} < 0$ pour une transformation manifestement plausible, c'est que vous vous êtes trompés dans les calculs...

2 Exemple classique : système en contacts successifs avec des thermostats

a) Contact avec un unique thermostat

On place un bloc d'acier (Σ), solide indilatable, incompressible, de capacité thermique C à la température initiale $T_{\text{acier},0}$ dans un lac assimilé à un thermostat de température T_{th} . Déterminer l'état final de Σ et faire un bilan d'entropie.

b) Cas limite d'une évolution réversible

On suppose que $T_{\text{th}} > T_{\text{acier},0}$. Plutôt que de mettre Σ en contact avec le thermostat (th). On le met en contact successivement avec N thermostats de températures $T_k = T_{\text{acier},0} + k\Theta_N$ ($k \in \llbracket 1; N \rrbracket$) où $\Theta_N = (T_{\text{th}} - T_{\text{acier},0})/N$. L'opérateur place Σ en contact avec le thermostat de température T_1 puis attend que l'équilibre thermique soit réalisé (transformation 1) ; il place alors Σ en contact avec le thermostat de température T_2 puis attend que l'équilibre thermique soit réalisé (transformation 2) ; ...et réitère l'opération jusqu'au thermostat de température $T_N = T_{\text{th}}$.

1. Calculer l'entropie créée $S_{\text{créée},k+1}$ entre l'état d'équilibre où le bloc est la température T_k et celui où, ayant été mis en contact avec le thermostat de température T_{k+1} , il atteint la température T_{k+1} . En déduire l'entropie créée au cours de la transformation complète.
2. Que se passe-t-il lorsque $N \rightarrow \infty$? Commenter ce résultat.

On rappelle que
$$\frac{b-a}{N} \sum_{k=1}^N f\left(a + k \frac{b-a}{N}\right) \xrightarrow{N \rightarrow \infty} \int_a^b f(x) dx$$