Thermodynamique
Chapitre 3

Dissipation de l'énergie – le second principe

I Second principe et entropie

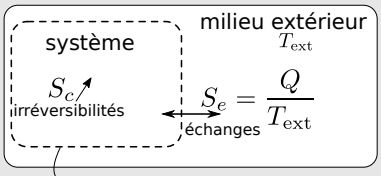
1 - Rappels sur la réversibilité

3 - Notion de dissipation de l'énergie et autre point de vue sur la réversibilité
Énergie dissipée ou dégradée = mal exploitée

4 - Expressions de S pour les systèmes modèles
Gaz parfait ou phase condensée idéale : expressions de S connues

2 - Énoncé du second principe

b/ Énoncé



$\Delta S = S_e + S_c$
grandeur d'état — terme d'échange et de création

c/ Cas du système isolé
$\Rightarrow \Delta S = S_c > 0$

d/ Cas adiabatique et réversible
$\Rightarrow$ isentropique

4 - Interprétation du second principe
Réversible = au choix :
- inverser la transformation à tout instant par petit chgt
- pas d'énergie mal exploitée
- $S_c = 0$

Réversible = meilleur rendement MAIS très lent
➔recherche de compromis

II Exemples de bilans entropiques

1 - Mise en contact de deux solides
2 - Détente d'un gaz (Joule et Gay-Lussac)
3 - Compression iso-T monobare ou iso-T réversible

III Transformations isentropiques d'un gaz parfait : lois de Laplace

1 - Énoncé
GP+adiabatique+réversible ou isentropique $\Rightarrow pV^\gamma = \text{cst}$ ($pV = nRT$ → autres formes avec *p,T* ou *T,V*)

IV Retour sur les propriétés des grandeurs d'état

Grandeurs d'état : T, p, V, U, H, S...
- variations ne dépendent **pas** du chemin suivi ($\Delta U = U(B) - U(A)$...)

Quantités échangées ou créées : W, Q, S_e, S_c uniquement
- leurs valeurs dépendent du chemin suivi

Ce qu'il faut connaître

(cours : I)

►1 Comment s'écrit le 2nd principe ? Comment exprimer l'entropie échangée ? Quelle est la propriété de l'entropie créée ?

►2 Citer trois causes d'irréversibilité.

(cours : III)

►3 Comment s'écrit la loi de Laplace pour un gaz, et sous quelles hypothèses est-elle valable ?

Ce qu'il faut savoir faire

(cours : II)

►4 Définir un système fermé et établir pour ce système un bilan entropique (les expressions de la fonction d'état S doivent être fournies) ; identifier les causes de création d'entropie. → **EC1,2,3**

(cours : III)

►5 Connaître et utiliser la loi de Laplace pour un gaz parfait. Savoir passer d'une forme à l'autre.

Exercices de cours

Exercice C1 – Mise en contact de deux solides

(cet exercice étant un peu long on peut choisir, ou non, de donner le résultat de la question 2)
On considère deux solides de capacités calorifiques identiques C. Le solide 1 est initialement à la température T_{10}, le solide 2 à la température T_{20}, avec $T_{10} > T_{20}$. On suppose qu'ils sont parfaitement calorifugés, sauf sur une face. On les met en contact l'un avec l'autre selon cette face. On attend suffisamment longtemps pour que l'équilibre thermodynamique soit atteint.

1 - On note T_{f1} et T_{f2} les températures finales de chacun des solides. Quelle est la relation entre ces deux températures ?

2 - Donner l'expression de la température finale en fonction des températures initiales.

On veut maintenant calculer l'entropie créée entre l'instant de la mise en contact et l'instant final d'équilibre. On donne la variation d'entropie entre un état A et un état B pour une phase condensée idéale de capacité thermique C : $\Delta S = C \ln \dfrac{T_B}{T_A}$.

3 - Exprimer l'entropie créée lors de la transformation.

4 - Faire l'application numérique pour des températures $T_{10} = 100\,°\text{C}$ et $T_{20} = 10\,°\text{C}$, et une capacité calorifique $C_1 = C_2 = 444\,\text{J/K}$ (ce qui correspond à 1 kg de fer).
La transformation est-elle réversible ? Pouvait-on s'y attendre ?

Correction :

1 - Dans l'état final, l'équilibre thermique est atteint, et on a donc $\boxed{T_{f1} = T_{f2}}$. On notera donc T_f cette température.

2 - C'est la même démarche qu'en calorimétrie. Commençons par poser le problème en explicitant la transformation :
État initial : solide 1 (T_{10}) + solide 2 (T_{20}) $\quad\rightarrow\quad$ État final : solide 1 (T_f) + solide 2 (T_f).

On a des solides, que l'on va assimiler à des phases condensées incompressibles indilatables. On se souvient qu'on a alors $\Delta U \simeq \Delta H \simeq C\Delta T$, valable ici pour chacun des solides.
La variation totale d'énergie interne du système {solide 1 + solide 2} est

$$\begin{aligned}\Delta U &= \Delta U_1 + \Delta U_2 \quad \text{par additivité de } U\\ &= C(T_f - T_{10}) + C(T_f - T_{20}).\end{aligned}$$

Appliquons ensuite le premier principe au système {solide 1 + solide 2} : on a $\Delta U = W + Q$. Or $Q = 0$ car le système est calorifugé, et on a $W = 0$ car les solides étant indéformables l'évolution est isochore et donc le travail nul.
Finalement, on a donc

$$0 = \Delta U = C(T_f - T_{10}) + C(T_f - T_{20}),$$

ce qui permet d'obtenir après simplifications

$$\boxed{T_f = \frac{T_{10} + T_{20}}{2}.}$$

3 - Avec la formule donnée on peut calculer ΔS entre l'état initial et l'état final pour chaque solide, puis pour le système {solide 1 + solide 2} car l'entropie est une fonction d'état additive :

$$\begin{aligned}\Delta S &= C \ln \frac{T_f}{T_{10}} + C \ln \frac{T_f}{T_{20}}\\ &= C \ln \frac{T_f^2}{T_{10}T_{20}}\\ &= C \ln \frac{(T_{10}+T_{20})^2}{4T_{10}T_{20}}.\end{aligned}$$

Comme le système total est calorifugé, il n'échange pas de chaleur avec l'extérieur, et donc l'entropie échangée au cours de la transformation est $S_\text{e} = \int \dfrac{\delta Q}{T_\text{ext}} = 0$.
D'après le second principe appliqué à ce système on a donc $S_\text{c} = \Delta S$, soit finalement :

$$\boxed{S_\text{c} = C \ln \frac{(T_{10}+T_{20})^2}{4T_{10}T_{20}}.}$$

C'est irréversible et on pouvait s'y attendre : il y a un transfert thermique entre deux zones de températures différentes.

Remarque : l'expression de S_c peut être réécrite comme $S_\text{c} = 2C \ln \dfrac{(T_{10}+T_{20})/2}{\sqrt{T_{10}T_{20}}}$. Or on sait que la moyenne arithmétique est supérieure à la moyenne géométrique : $(T_{10}+T_{20})/2 \geq \sqrt{T_{10}T_{20}}$. Donc on a toujours $S_\text{c} \geq 0$, avec nullité si et seulement si $T_{10} = T_{20}$ (ce qui est un cas où il ne se passe rien).

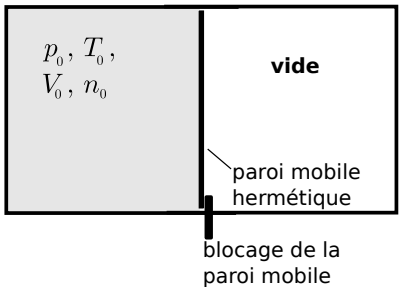
Bilan :

- Entropie créée : $S_c \geq 0$.
- Cause d'irréversibilité ? Inhomogénéité de température.
- Énergie dégradée : on aurait pu récupérer de l'énergie en exploitant mieux la transformation, par exemple en faisant transiter le transfert thermique dans un moteur, qui produit un travail.

Remarque : On peut montrer qu'à chaque instant, le travail élémentaire δW qu'on aurait pu produire en plaçant un moteur réversible entre les deux sources est égal à $T_1(t) \times \delta S_c$ (où δS_c est l'entropie créée entre t et $t + \text{d}t$ en l'absence d'exploitation du transfert thermique).
Ainsi la création d'entropie quantifie l'énergie qui *aurait pu* être récupérée.

Exercice C2 – Détente de Joule et Gay-Lussac

On considère la détente de Joule et Gay-Lussac : le gaz est dans un compartiment parfaitement calorifugé, fermé par un piston mobile calorifugé bloqué par une cale. Le compartiment de droite est vide et initialement de même taille que celui de gauche. À l'instant initial on retire la cale.
On modélise le gaz par un gaz parfait. On donne l'expression $S(T,V,n) = S_0 + n\dfrac{R}{\gamma-1}\ln\dfrac{T}{T_0} + nR\ln\dfrac{V}{V_0}$ avec les notations habituelles. L'indice 0 indique un état de référence.



1 - Montrer que le travail reçu par le système {gaz+enceinte contenant le gaz} est nul. Montrer alors que la variation d'énergie interne du gaz est nulle.

2 - En déduire que la détente est telle que la température finale est égale à T_0.

3 - Déterminer l'expression de l'entropie créée au cours de la détente. Est-elle réversible ? Comment pouvait-on le prévoir dès le départ ?

Correction :

1 - $W = -p_{\text{ext}}\mathrm{d}V = 0$ car $p_{\text{ext}} = 0$ (il y a du vide).
On a aussi $Q = 0$ car paroi calorifugée.
Le premier principe appliqué au système fermé {gaz+enceinte contenant le gaz} indique donc que $\Delta U = W + Q = 0$.

2 - Pour un gaz parfait, $\Delta U = C_V \Delta T$, donc $\Delta T = 0$. Ainsi $T_f = T_0$.

3 - On calcule $\Delta S = S(T_f,V_f,n_f) - S(T_0,V_0,n_0)$. On a $T_f = T_0$ et $n_f = n_0$. Il reste donc $\Delta S = nR\ln\dfrac{V_f}{V_0} = nR\ln 2$ car $V_f = 2V_0$.
Second principe appliqué au système fermé {gaz+enceinte contenant le gaz} : $\Delta S = S_e + S_c$.
On a $S_e = 0$ car transformation adiabatique (à cause des parois calorifugées).
Il reste donc $S_c = \Delta S = nR\ln 2$. C'est strictement positif : la détente est irréversible. On le savait dès le départ, car la pression n'était pas uniforme.

Bilan :

- Entropie créée : $S_c = nR\ln 2 > 0$
- Cause d'irréversibilité ? Inhomogénéité de pression.
- Énergie dégradée : on aurait pu récupérer de l'énergie en exploitant mieux la transformation, par exemple en récupérant le travail produit par le mouvement du piston.

Si on connecte une tige au piston, tige qui permet donc de récupérer un travail, ce ne sont ni des frottements ni un impact qui arrêtent la paroi, mais la force exercée sur la tige qui la freine. Pour arriver au même état final que précédemment, il faut réaliser la transformation de façon isotherme : ainsi on a bien encore $T_f = T_0$. On procède aussi de façon lente et réversible.
On a alors une simple détente isotherme et réversible d'un gaz parfait. Le travail récupéré est (cf exercice TD chapitre 2) : $-W = p_0V_0\ln\dfrac{V_f}{V_0} = nRT_0\ln 2 = T_0 \times nR\ln 2$.
On a donc :

$$W_{\text{récupérable si réversible}} = T_0 S_{\text{créée si irréversible}}.$$

Ainsi la création d'entropie quantifie l'énergie qui *aurait pu* être récupérée.

Exercice C3 – Compression isotherme monobare ou isotherme réversible

On étudie la compression d'un gaz. L'état initial est $p_0 = 1{,}0\,\text{bar}$, $T_0 = 20\,°\text{C}$, $V_0 = 50\,\text{cm}^3$, et l'état final tel que $V_f = V_0/\alpha$ avec $\alpha = 20$. Le gaz est supposé parfait et la transformation isotherme au contact d'un thermostat à T_0. On envisage une compression réversible OU monobare. On a montré dans le TD précédent que ceci mène au *même état final* ($p_f = 20\,\text{bar}$ et $T_f = T_0$).

1 - Cas 1 : la compression est isotherme et réversible. On a montré au TD précédent que la compression nécessite un travail $W = -\int p_{\text{ext}}\mathrm{d}V = -\int p\mathrm{d}V = -\int nRT_0\mathrm{d}V/V = -nRT_0\ln(V_f/V_i) = 15\,\text{J}$.
Déterminer la variation d'entropie du gaz, l'entropie échangée et créée.

2 - Même question dans le cas 2 : la compression est isotherme et monobare. On a montré au TD précédent que la compression nécessite un travail $W = -\int p_{\text{ext}}\mathrm{d}V = -p_{\text{ext}}\int \mathrm{d}V = -p_f(V_f - V_0) = 95\,\text{J}$.

3 - Vérifier que le travail supplémentaire à fournir dans le cas 2 est égal à $(T_0 \times S_c)_{\text{cas 2}}$. Interpréter.

On donne pour un gaz parfait la variation d'entropie entre deux états A et B : $\Delta S = n\dfrac{R}{\gamma-1}\ln\dfrac{T_B}{T_A} + nR\ln\dfrac{V_B}{V_A}$.

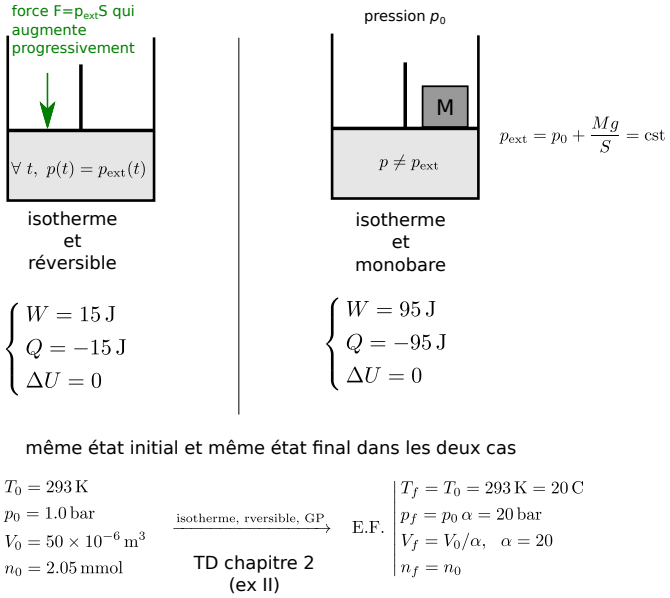
Correction : Dans les deux cas $\Delta U = C_V\Delta T = 0$ car isotherme. On a donc via le premier principe : $Q = -W$.
De même dans les deux cas ΔS est le même, puisque grandeur d'état variant du même état initial au même état final, à savoir ici :

$$\Delta S = nR\ln\frac{V_f}{V_0} = nR\ln\frac{1}{20} = -\frac{p_0V_0}{T_0}\ln 20 = -0{,}051\,\text{J/K}.$$

1 - Entropie échangée $S_e = \dfrac{Q}{T_{\text{ext}}} = \dfrac{-15\,\text{J}}{293\,\text{K}} = -0{,}051\,\text{J/K}$.
Entropie créée $S_c = 0$ car réversible.
(On peut aussi d'abord dire $S_c = 0$, puis donc $S_e = \Delta S = -0{,}051\,\text{J/K}$.)

2 - Entropie échangée $S_e = \dfrac{Q}{T_{\text{ext}}} = \dfrac{-95\,\text{J}}{293\,\text{K}} = -0{,}324\,\text{J/K}$.
Entropie créée via le second principe : $S_c = \Delta S - S_e = 0{,}273\,\text{J/K}$. C'est positif, la transformation est irréversible.

3 - On a en effet $W_{\text{cas 2 non réversible}} - W_{\text{cas 1 réversible}} = 80\,\text{J} = T_0 S_{c,\text{cas 2}}$.
Comme d'habitude, l'entropie créée donne un moyen de calculer la part d'énergie mal utilisée (ici ces 80 J supplémentaires n'ont pas été utile à la compression et on aurait pu les économiser en étant réversible).



Bilan :

- Deux cas où on va du même état initial au même état final.
- Cas non réversible plus coûteux en travail.

On a $W_{\text{cas 2 non réversible}} - W_{\text{cas 1 réversible}} = 80\,\text{J} = T_0 S_{\text{créée,cas 2}}$.

Ici aussi, l'entropie créée donne un moyen de calculer la part d'énergie mal utilisée (ici ces 80 J supplémentaires n'ont pas été utiles à la compression et on aurait pu les économiser en étant réversible).

Cours

I – Second principe et entropie S

1 – Rappels sur la réversibilité (chapitre précédent)

Réversible

- s'il y a des parties mobiles : réversibilité mécanique ($\forall\, t$, p uniforme et absence de frottements, conséquence : $\forall\, t$, $p = p_{\text{ext}}$),
- s'il y a transfert thermique : réversibilité thermique ($\forall\, t$, T uniforme et $T = T_{\text{ext}}$).

(et s'il y a réaction chimique ou changement d'état, réversibilité chimique, cf chapitre 4 et l'an prochain)

Remarque :

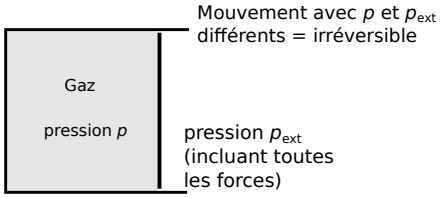
– La pression p_{ext} est la pression extérieure apparente : elle inclue la pression atmosphérique, et toutes les autres forces extérieures exercées sur la partie mobile (et divisées par la section pour avoir une pression) :

$$p_{\text{ext}} = p_{\text{atm}} + \sum F_{\text{ext}\to\text{piston}}/\text{section}.$$

– S'il y a des frottements, le PFD au piston donne $p_{\text{gaz}} \times \text{section} + p_{\text{ext}} \times \text{section} + \text{frottements} = m\dfrac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}t} \simeq 0$, donc on n'a plus $p = p_{\text{ext}}$.

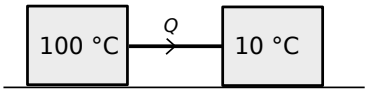
Les principales causes d'irréversibilité :

Inhomogénéité de pression



Inhomogénéité de température

Transfert thermique entre deux systèmes de T différentes = irréversible



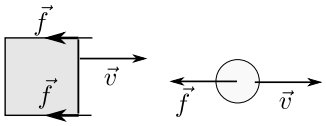
Changement d'état
sauf s'il a lieu à T et p tels que $p = p_{sat}(T)$

cf chapitre 4

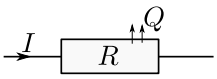


Frottements
solides ou visqueux

Transforment de l'énergie mécanique en énergie interne.



Effet Joule
n'est jamais réversible car la chaleur produite ne peut pas être retransformée en puissance électrique.



Réactions chimiques
sauf si exploitées par une pile

$$CH_4 + 2\,O_2 = CO_2 + 2\,H_2O$$

cf l'an prochain

Inhomogénéité de concentration



Un colorant diffuse dans un liquide.

(Ne nous intéresse pas)

Cas importants :

– Pour être réversible, le mouvement d'une partie mobile doit être toujours à l'équilibre : mêmes forces ou mêmes pressions de part et d'autre. Pas de frottements.

– Pour être réversible, un transfert thermique doit avoir lieu entre deux systèmes de **même température**.

$\rightsquigarrow_1$ Quel est le problème avec ces exemples de transformations réversibles ?

Elles sont infiniment lentes...

Des questions se posent :

– Y a-t-il un critère mathématique de réversibilité ?

– Finalement, à quoi ça sert la réversibilité ?

2 – Énoncé du second principe

a/ Contexte historique et grandeur d'état entropie

– Le second principe est issu de travaux de Carnot vers 1825, qui lors de la révolution industrielle a cherché à savoir si le rendement des machines thermiques était limité par des principes physiques. Il a pu démontrer que c'est bien le cas : le rendement d'un moteur fonctionnant entre une source chaude et une source froide ne peut pas dépasser une certaine limite. C'est un des énoncés possibles du second principe, que nous verrons dans le chapitre 5.

– À partir de ceci, Clausius ($\sim$ 1860) a démontré qu'on pouvait construire une nouvelle grandeur d'état, qu'il a appelé l'entropie S, qui a pour propriétés de pouvoir être échangée entre systèmes, mais aussi créée au sein du système et jamais détruite. Les transformations réversibles sont celles où l'entropie créée est nulle.

– Enfin, Boltzmann ($\sim$ 1870) a donné une interprétation microscopique à l'entropie (tout comme on en a donné une au chapitre précédent pour la pression ou l'énergie interne) : $S = k_{\text{B}} \ln \Omega$, avec Ω le nombre d'arrangements possibles que peuvent prendre les atomes ou molécules du système et qui donnent lieu aux mêmes grandeurs macroscopiques (nous reviendrons là dessus au prochain chapitre, retenez simplement qu'il y a bien une interprétation microscopique à l'entropie).

– C'est un énoncé proche de celui de Clausius que nous allons énoncer, qui est du au physicien Ilya Prigogine.

b/ Énoncé

Énoncé du second principe

On considère un **système fermé**. Il existe grandeur S (l'entropie, unité : J/K) qui vérifie :

- S est une **grandeur d'état** (S s'exprime en fonction d'autres grandeurs d'état, par exemple $S(T,V,N)$, et donc $\Delta S = S_B - S_A$ dépend des états A et B, et pas du détail de l'évolution entre A et B).
- S est extensive.
- Lors d'une transformation, l'entropie du système peut varier de deux façons : $\boxed{\Delta S = S_\text{e} + S_\text{c},}$ avec :
  - S_e l'entropie échangée entre le système et le milieu extérieur. Il s'agit de l'entropie **algébriquement reçue** par le système.
    – Si le système est en contact avec un thermostat à la température T_ext, de la part duquel il reçoit un transfert thermique $Q_\text{reçu}$ (qui est algébrique), alors on a
    $$S_\text{e} = \frac{Q_\text{reçu}}{T_\text{ext}}.$$
    – Si le système est en contact avec plusieurs thermostats (c'est souvent le cas pour les machines thermiques), il faut sommer la contribution de chaque thermostat : $S_\text{e} = \sum_i \frac{Q_i}{T_{\text{ext},i}}$.
    – Cas particulier, si la transformation est adiabatique ($Q = 0$) :
    $$S_e = 0.$$
  - S_c l'entropie créée. Elle est produite à l'intérieur du système par les processus irréversibles (p ou T non uniformes, frottements, etc.). On a nécessairement :
    $$S_\text{c} \geq 0.$$
    Le cas (idéal) où $S_\text{c} = 0$ est celui d'une transformation réversible.
    Si on trouve par le calcul que $S_\text{c} < 0$, c'est que l'évolution n'est pas physiquement possible.

Attention : S_e et S_c sont des termes d'échange ou de création, et pas des grandeurs d'état. Deux conséquences habituelles :
- On ne les note **jamais** ΔS_e et ΔS_c, mais juste S_e et S_c.
- Leur valeur dépend du chemin suivi entre deux états A et B fixés.

Remarque : On note aussi $S_\text{e} = \dfrac{Q}{T_\text{frontière}}$ avec $T_\text{frontière}$ la température de la frontière entre le système et le milieu extérieur.
Dans le cas d'un contact avec un thermostat, c'est la température du thermostat.

Particularité du terme S_c : ce n'est pas un terme d'échange avec le milieu extérieur (comme le sont W, Q et S_e), mais un terme de création au sein du système.

Énoncé bref du second principe

Pour un système fermé, il existe une grandeur d'état extensive S (entropie) telle que pour toute transformation
$$\Delta S = S_e + S_c,$$
avec l'entropie créée au sein du système $S_c \geq 0$ (nul $\Leftrightarrow$ réversible) ; et l'entropie échangée avec l'extérieur $S_e = \dfrac{Q}{T_\text{ext}}$ dans le cas d'un transfert thermique Q reçu depuis un thermostat de température T_ext.

c/ Cas du système isolé

$\rightsquigarrow_2$ On considère un système isolé, qui suit une évolution entre deux états d'équilibre A et B. Montrer que son entropie ne peut qu'augmenter.

On applique le second principe entre A et B : $\Delta S = S_e + S_c$ avec $S_c \geq 0$.
Isolé donc pas d'échange : $S_e = 0$.
D'où $\Delta S = S_c \geq 0$, d'où $S_B \geq S_A$.

d/ Cas d'une transformation adiabatique et réversible

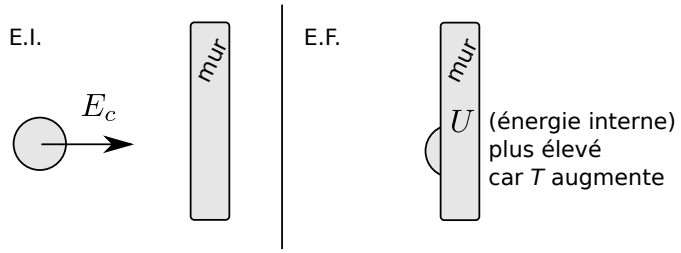
$\rightsquigarrow_3$ Montrer qu'une transformation adiabatique et réversible est isentropique (où **isentropique** signifie $S = \text{cst}$)

(Isentropique signifie $S = \text{cst}$.)
On applique le second principe entre A et B : $\Delta S = S_e + S_c$.
Or : réversible donc $S_c = 0$, adiabatique donc $S_e = 0$.
Finalement $\Delta S = 0$ et donc $S_B = S_A$, c'est isentropique.

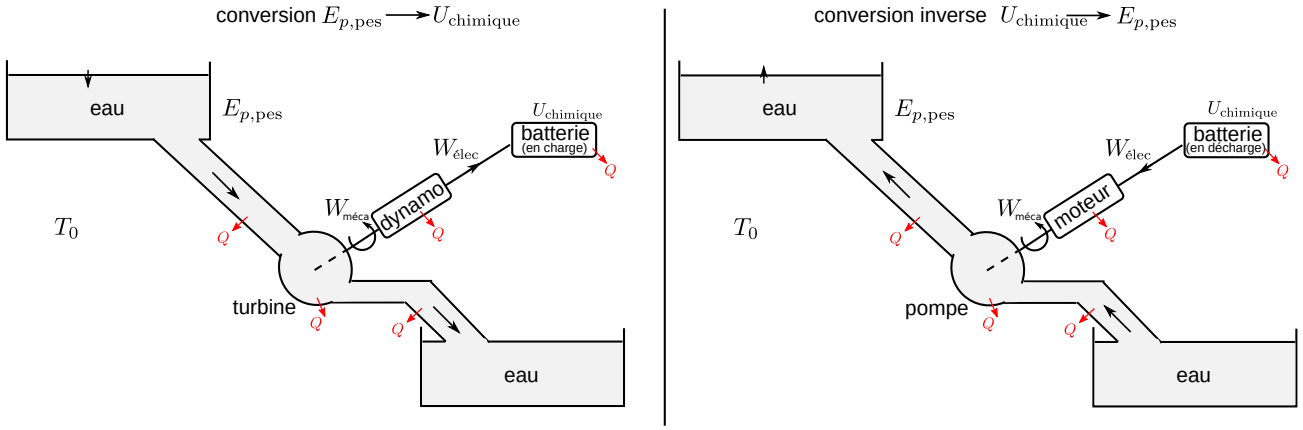
3 – Notion de dissipation de l'énergie et autre point de vue sur la réversibilité

L'énergie est conservée (1er principe). Elle peut être disponible sous différentes formes : énergie cinétique, potentielle ou interne (les termes en Δ du 1er principe). Elle peut être convertie d'une forme à l'autre (transfert via W ou Q).

- **Exemple 1 :** on peut convertir l'énergie cinétique d'un projectile en énergie interne en le faisant s'écraser contre un mur, ce qui aura pour effet d'augmenter la température du mur suite à l'impact.



- **Exemple 2 :** on peut convertir l'énergie potentielle de pesanteur de l'eau d'un lac d'altitude en énergie interne chimique (charger une batterie) en faisant s'écouler l'eau dans un groupe turbine+alternateur, comme dans un barrage.



On voit à chaque fois que la conversion peut, ou non, se faire dans l'autre sens pour revenir à l'état de départ :

- C'est impossible dans le cas 1 : l'énergie interne gagnée initialement (l'élévation de T_{mur}) ne peut pas être totalement récupérée pour lancer le projectile en sens inverse. L'énergie est "perdue" ou "dégradée".
- C'est possible dans le cas 2 en alimentant une pompe électrique avec la batterie précédemment chargée pour faire remonter l'eau.
  MAIS les pertes thermiques Q vers le milieu ambiant (dues aux frottements par exemple) sont toujours *dans le même sens* (cf schéma).
  $\Rightarrow$ Il faut plus d'énergie pour faire remonter l'eau qu'il n'en a été gagné lors de sa descente
  $\Rightarrow$ Une partie de l'énergie est "perdue" ou "dégradée".

Dissipation ou dégradation de l'énergie

$\rightarrow$ Il y a donc là une notion d'énergie qui est **récupérable ou non**. Si elle ne peut pas être entièrement récupérée lors du processus inverse, alors on parle de **dégradation** de l'énergie, ou de **dissipation** de l'énergie.

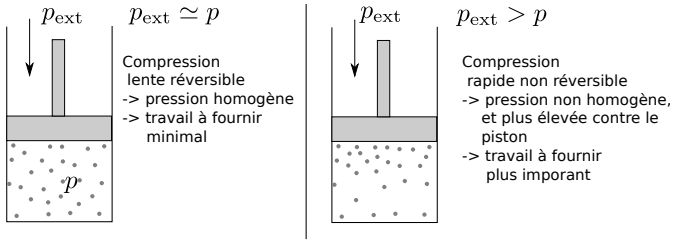
Il s'agit de cas où l'énergie passe d'une forme où elle est convertible en travail mécanique, à une forme où elle l'est moins.

La dégradation de l'énergie (donc sa non récupérabilité) est directement équivalente à l'irréversibilité, et donc à la création d'entropie lors de la transformation.

C'est tout l'intérêt du calcul de l'entropie créée.

Nous pouvons donc revenir sur certaines causes d'irréversibilité déjà évoquées, en les interprétant en terme de dégradation de l'énergie :

- **Frottements :** les frottements sont la dégradation d'une énergie mécanique, qui est transférée sous forme thermique vers le milieu ambiant. Cette énergie ne peut plus être exploitée.
- **Inhomogénéités de température :** un transfert thermique d'une zone à $T_1 > T_2$ directement vers une zone à T_2 dégrade l'énergie.
  En effet, on aurait pu faire fonctionner un moteur entre ces deux sources pour en extraire du travail. Si on laisse le transfert se faire directement, il y a gâchis d'énergie, donc baisse de rendement et création d'entropie.
- **Inhomogénéités de pression :** en pratique, il y a inhomogénéité de pression lorsque la transformation est brusque. Une transformation trop rapide est donc synonyme d'énergie mal exploitée, de baisse de rendement et de création d'entropie.
  Exemple de l'incidence d'une compression rapide et de la pression non homogène :



On pourrait donc penser qu'il faut aller vers la réversibilité, cependant :

De l'entropie est créée dès qu'il y a une inhomogénéité d'une grandeur intensive non exploitée (une différence de pression, de température, ...), mais en même temps ce sont ces mêmes inhomogénéités qui permettent l'évolution du système avec une certaine vitesse, et donc une puissance non nulle (il *faut* des différences de pression ou de température pour faire tourner un moteur).

$\Rightarrow$ D'où une recherche permanente de compromis entre bon rendement et puissance exigée.

4 – Expressions de la fonction d'état S pour les systèmes modèles

Les expressions suivantes ne sont pas à connaître, mais il faut savoir les utiliser si on vous les donne. Elles permettent de calculer ΔS si l'on connaît les états initiaux et finaux. On peut les démontrer avec les outils que vous verrez en seconde année.

- **Pour une phase condensée idéale :**

$$S(T) = S_0 + C \ln \frac{T}{T_0},$$

avec S_0 la valeur de l'entropie dans l'état (T_0), et C la capacité thermique totale ($C = m \times c$).

- **Pour un gaz parfait :** On a dit qu'il suffit de 3 grandeurs d'état pour caractériser complètement l'état du gaz. On peut donc exprimer S dans des jeux de grandeurs différents :

En fonction des grandeurs d'état (T,V,n) : $S(T,V,n) = S_0 + n\dfrac{R}{\gamma - 1} \ln \dfrac{T}{T_0} + nR \ln \dfrac{V}{V_0}$,

En fonction des grandeurs d'état (T,p,n) : $S(T,p,n) = S_0 + n\dfrac{\gamma R}{\gamma - 1} \ln \dfrac{T}{T_0} - nR \ln \dfrac{p}{p_0}$,

> En fonction des grandeurs d'état (p,V,n) : $S(p,V,n) = S_0 + n\dfrac{R}{\gamma-1}\ln\dfrac{p}{p_0} + n\dfrac{\gamma R}{\gamma-1}\ln\dfrac{V}{V_0}$.
> Ci-dessus S_0 est la valeur de l'entropie dans l'état (T_0,p_0,V_0).

On remarquera que la dépendance en n est une simple proportionnalité, ce qui est normal car S est extensive.

On peut ensuite calculer ΔS entre deux états A et B d'un système fermé ($n = \text{cst}$) avec l'expression de son choix, par exemple $\Delta S = n\dfrac{R}{\gamma-1}\ln\dfrac{T_B}{T_A} + nR\ln\dfrac{V_B}{V_A}$.

II – Exemples de bilans entropiques

→ exercices de cours.

III – Transformation isentropique d'un gaz parfait : loi de Laplace

Loi de Laplace (suite)

Pour un gaz parfait subissant une évolution adiabatique-réversible, ou isentropique, le produit pV^γ reste constant tout au long de la transformation : $pV^\gamma = \text{cst}$.

Deux façons d'exploiter ceci :

- Notons p_0 et V_0 la pression et le volume initiaux. On a
$$\forall\, t, \quad p(t)\times V(t)^\gamma = p_0 V_0^\gamma.$$
- Entre un état A et un état B :
$$p_A\, V_A^\gamma = p_B\, V_B^\gamma.$$

Trois formes de la loi sont équivalentes :

$$pV^\gamma = \text{cst}, \qquad p^{1-\gamma}T^\gamma = \text{cst}, \qquad TV^{\gamma-1} = \text{cst}.$$

Il faut en retenir une et passer aux autres en utilisant $pV = nRT$.

Remarque : On peut en fait montrer que adiabatique (pour le système {gaz}) et $p = p_{\text{ext}}$ suffisent pour qu'un gaz suive une évolution isentropique, et donc la loi de Laplace, s'il est parfait.

Remarque : en réalité, seule la réversibilité mécanique est à prendre en compte. La réversibilité thermique ne joue pas, puisqu'il n'y a pas de transfert thermique entre le gaz et l'extérieur (hypothèse adiabatique).

Démonstration :
Nous avons vu que pour une transformation, [adiabatique réversible] ⇒ isentropique.

Nous allons maintenant démontrer que pour un gaz parfait, [transformation isentropique] ⇒ loi de Laplace.

On aura donc, pour un gaz parfait : adiabatique réversible ⇒ isentropique ⇒ loi de Laplace.

⇝$_4$ Supposons donc qu'un gaz parfait subisse une transformation isentropique. En utilisant l'expression de son entropie, démontrer que pV^γ reste constant.

$$S(p,V,n) = S_0 + n\frac{R}{\gamma-1}\ln\frac{p}{p_0} + n\frac{\gamma R}{\gamma-1}\ln\frac{V}{V_0},$$

$S(p,V,n) = \text{cst}$ donc $\ln\dfrac{p}{p_0} + \gamma\ln\dfrac{V}{V_0} = \text{cst}$,
donc $\ln\left(\dfrac{p}{p_0}\times\left(\dfrac{V}{V_0}\right)^\gamma\right) = \text{cst}$,
donc $\dfrac{p}{p_0}\times\left(\dfrac{V}{V_0}\right)^\gamma = \text{cst}$,
donc $p\times V^\gamma = \text{cst}$.

⇝$_5$ À partir de la forme $pV^\gamma = \text{cst}$, démontrer les deux autres formes.

$\star$ cst $= pV^\gamma = \dfrac{nRT}{V}V^\gamma = nRTV^{\gamma-1}$.
Or $nR =$ cst, donc on peut le rentrer dans la constante de gauche et on a bien $TV^{\gamma-1} =$ cst.

$\star$ Pour l'autre forme : cst $= pV^\gamma = p\left(\dfrac{nRT}{p}\right)^\gamma = p^{1-\gamma}T^\gamma(nR)^\gamma$.
Or $nR =$ cst, donc on peut le rentrer dans la constante de gauche et on a bien $p^{1-\gamma}T^\gamma =$ cst.

IV – Retour sur les propriétés de l'évolution des grandeurs d'état au cours d'une transformation

	Fonction d'état ou grandeur d'état	Quantités échangées ou créées
Entre un état A et un état B :	leur variation dépend uniquement de l'état du système en A et en B, et pas du chemin suivi entre A et B	on ne parle pas de variation, mais par exemple de travail reçu ou cédé pendant la transformation, et qui dépend de toute l'évolution du système entre A et B
Notation pour une variation élémentaire	$\mathrm{d}E_c$, $\mathrm{d}U$, $\mathrm{d}T$, $\mathrm{d}H$, $\mathrm{d}S$, ...	δW, δQ, δS_e, δS_c
Notation pour une variation non élémentaire	ΔE_c, ΔU, ΔT, ΔH, ΔS, ...	W, Q, S_e, S_c
Lien entre non élémentaire et élémentaire :	$\Delta U = \displaystyle\int_A^B \mathrm{d}U = U_B - U_A$	$W = \displaystyle\int_A^B \delta W$
Exemples	E_c, E_p, U, T, H, S, p, ρ, V, ...	W, Q, S_e, S_c

Remarques :

- Un état est défini par la donnée des grandeurs d'état qui caractérisent complètement le système (par exemple pour un fluide, l'état A est la donnée de $(T_A,\ V_A,\ n_A)$, ou bien de $(T_A,\ p_A,\ n_A)$, ou de tout triplet de grandeurs d'état dont une au moins est extensive).
- Ainsi, $\Delta U = U_B - U_A$ signifie en fait $\Delta U = U(T_B,p_B,n_B) - U(T_A,p_A,n_A)$.
  Il est donc évident que ceci ne dépend que des triplets (T_B,p_B,n_B) et (T_A,p_A,n_A), et de rien d'autre.
- Pour W, Q, ou encore pour les entropies échangée et créée S_e et S_c, on ne parle pas de variation mais par exemple de travail reçu ou cédé pendant la transformation, ou d'entropie échangée ou créée pendant la transformation.
  Par exemple écrire $\Delta W = W_B - W_A$ n'a aucun sens ! Car le travail n'est pas défini à un instant A puis à un instant B, mais il est calculé sur l'ensemble de l'évolution entre A et B : $W = \int_A^B \delta W$.