

I Notion d'irréversibilité

Une transformation est dite **réversible** si la transformation inverse, c'est-à-dire en inversant le sens du temps, est physiquement possible. Toute transformation microscopique est réversible, tandis qu'aucune transformation macroscopique n'est réversible, bien qu'elle puisse s'en approcher.

Les causes physiques de l'irréversibilité à l'échelle macroscopique peuvent être :

- l'**inhomogénéité d'une grandeur d'état intensive** (P , T , ou ρ ...)
- l'existence de **phénomènes dissipatifs**, c'est-à-dire de phénomènes qui convertissent une énergie cinétique ou un travail en transfert thermique (les frottements ou l'effet Joule)

Au cours d'une transformation réversible, il n'y a pas d'inhomogénéité de grandeur d'état intensive, c'est-à-dire que le système reste à l'équilibre tout au long de la transformation. Pour qu'une transformation s'approche d'une transformation réversible, il faut donc qu'elle soit suffisamment progressive et lente (on parle de transformation quasi-statique), de sorte que le système reste pratiquement à l'équilibre mécanique et à l'équilibre thermique tout au long de la transformation.

II Entropie

1 Deuxième principe

Il existe une **fonction d'état extensive** S , appelée **entropie** telle que :

$$\Delta S = S_\epsilon + S_c$$

- S_ϵ est l'entropie échangée, donnée par

$$S_\epsilon = \sum_i \frac{Q_i}{T_i}$$

où Q_i est le transfert thermique échangé avec le thermostat i à la température T_i

- S_c est l'entropie créée qui vérifie

$$\begin{cases} S_c = 0 & \text{si la transformation est réversible} \\ S_c > 0 & \text{sinon.} \end{cases}$$

Pour une transformation infinitésimale, le deuxième principe s'écrit : $dS = \delta S_\epsilon + \delta S_c$.

2 Interprétation en terme de désordre statistique

L'entropie d'un macro-état est donnée par la formule de Boltzmann¹

$$S = k_B \ln(\Omega)$$

où k_B est la constante de Boltzmann et Ω le nombre de micro-états qui réalisent ce macro-état.

L'entropie d'un macro-état augmente avec le nombre de micro-états qui le réalisent : on dit que l'entropie mesure le désordre statistique. Le deuxième principe traduit que l'évolution macroscopique se fait vers le macro-état qui maximise le nombre de micro-états possibles, c'est-à-dire vers le macro-état le plus probable microscopiquement.

1. Cette formule est gravée sur la tombe de Ludwig Boltzmann, à Vienne.



III Loi de Laplace

Au cours d'une **transformation adiabatique réversible** d'un **gaz parfait**,

- PV^γ est une constante
- $TV^{\gamma-1}$ est une constante
- $T^\gamma P^{1-\gamma}$ est une constante

Démonstration :

Dans le cas d'une transformation adiabatique réversible, $Q = 0$ donc $S_\epsilon = 0$, et $S_c = 0$, donc $\Delta S = 0$. La transformation est **isentropique** (S constante). On utilise l'expression de la variation d'entropie pour un gaz parfait :

$$\begin{aligned}\Delta S &= \frac{nR}{\gamma-1} \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) + nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) = 0 \\ \ln\left[\frac{T_f}{T_i} \left(\frac{V_f}{V_i}\right)^{\gamma-1}\right] &= 0 \\ T_f V_f^{\gamma-1} &= T_i V_i^{\gamma-1}\end{aligned}$$

On en déduit : $TV^{\gamma-1}$ constant.

Or $T = \frac{PV}{nR}$, donc $\frac{PV^\gamma}{nR}$ constant, donc PV^γ constant.

De même, $V = \frac{nRT}{P}$, donc $P\left(\frac{nRT}{P}\right)^\gamma$ constant, donc $T^\gamma P^{1-\gamma}$ constant.

Complément hors programme : expressions de la variation d'entropie

1 Identité thermodynamique

L'entropie étant une fonction d'état, ΔS ne dépend pas du chemin suivi. On peut donc considérer une transformation réversible pour établir son expression. Au cours d'une transformation réversible le système reste à l'équilibre, donc $P = P_{\text{ext}}$ (équilibre mécanique) et $T = T_{\text{ext}}$ (équilibre thermique). Le travail élémentaire des forces extérieures s'écrit

$$\delta W = -P_{\text{ext}} dV = -P dV$$

On applique le premier principe

$$dU = \delta W + \delta Q = -P dV + \delta Q$$

Le deuxième principe pour une transformation infinitésimale réversible s'écrit

$$dS = \delta S_{\text{e}} = \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} = \frac{\delta Q}{T}$$

$$\boxed{dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} dV}$$

Cette équation, appelée identité thermodynamique, établie pour une transformation réversible, reste valable pour calculer la variation d'entropie sur n'importe quelle transformation.

2 Variation d'entropie d'une phase condensée incompressible et indilatable

Dans le cas d'une phase condensée incompressible et indilatable, $dV = 0$ et $dU = C dT$, donc $dS = C \frac{dT}{T}$.

$$\Delta S = \int_{T_i}^{T_f} C \frac{dT}{T}$$

$$\boxed{\Delta S = C \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right)}$$

3 Variation d'entropie d'un gaz parfait

Dans le cas d'un gaz parfait, $dU = C_V dT = \frac{nR}{\gamma-1} dT$ et $\frac{P}{T} = \frac{nR}{V}$, donc

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int_i^f dS = \int_i^f \left(\frac{nR}{\gamma-1} \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} \right) \\ &= \frac{nR}{\gamma-1} \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} + nR \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} \end{aligned}$$

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

Or, d'après la loi des gaz parfaits, $\frac{T_f}{T_i} = \frac{P_f V_f}{P_i V_i}$, donc

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

De même, $\frac{V_f}{V_i} = \frac{T_f P_i}{T_i P_f}$, donc

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