

CHAPITRE

23

Second principe

Lancez un objet et il finira par retomber au sol, immobile. Sortez un glaçon du congélateur et il finira par fondre. Secouez une bouteille de soda puis ouvrez-la, et vous observerez du gaz s'en échapper. Ces expériences de la vie quotidienne façonnent notre rapport au temps, car nous ne pouvons concevoir de les observer en sens contraire à moins de regarder le film des événements à l'envers, c'est-à-dire *vers le passé*. Il existe ainsi dans la nature des phénomènes *irréversibles*, que l'on observe dans un sens mais jamais son contraire. Ils orientent ce que l'on appelle la *flèche du temps*, que l'on pourrait définir comme le sens réellement observé dans lequel se succèdent les événements lors d'un processus irréversible.

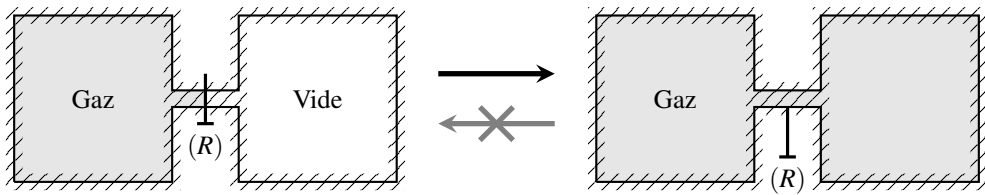
La thermodynamique possède un outil qui permet d'anticiper le caractère irréversible d'une transformation et, le cas échéant, son sens d'évolution spontané : c'est le *second principe*. Contrairement au premier principe (ou principe de *conservation*), qui permet de réaliser des bilans d'énergie sans se soucier du caractère réaliste d'une transformation, le second principe (ou principe d'*évolution*) permet de distinguer les transformations réellement observables dans la nature, de celles qui le sont pas.

1 Transformations irréversibles et réversibles

1.1 Sources d'irréversibilité

Ce ne sont pas les lois de la nature en elles-mêmes qui sont à l'origine des processus irréversibles. Les lois de la mécanique, par exemple, sont invariantes par renversement du temps (cela signifie que pour toute trajectoire observable, la trajectoire obtenue en inversant le temps est également observable). L'irréversibilité naît du comportement collectif d'un grand nombre de particules et tient au fait que certains états ont statistiquement plus de chance d'être observés que d'autres.

Prenons l'exemple de la *détente de Joule-Gay-Lussac* (voir page suivante), qui consiste à mettre en contact deux enceintes calorifugées, l'une remplie d'un gaz et l'autre initialement vide, par ouverture d'un robinet (R). Pour simplifier nous supposons que les deux enceintes ont le même volume. Une fois le robinet ouvert les particules se déplacent librement d'une enceinte à l'autre sous l'effet de l'agitation thermique. Si les volumes sont égaux on peut considérer que chaque particule a la même probabilité de se trouver d'un côté ou de l'autre. Il n'est pas impossible que, par hasard, toutes les particules se retrouvent à un instant donné dans la même enceinte. Toutefois, pour un grand nombre de particules, cette probabilité est si faible qu'une telle situation n'est jamais observée. L'étude statistique de ce problème indique que l'état le plus probable est celui pour lequel la densité particulaire est identique dans les deux enceintes et que, pour une quantité macroscopique de particules, les fluctuations aléatoires autour de cet état sont infimes. En pratique une telle expérience s'observe donc toujours dans le sens d'une homogénéisation du système et jamais dans le sens contraire.



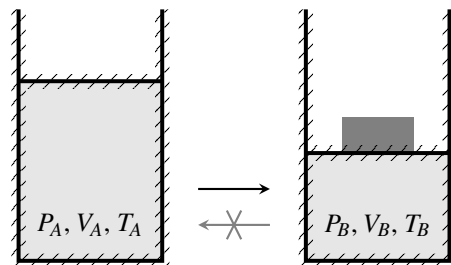
Détente de Joule-Gay-Lussac

Voici quelques exemples de processus fondamentalement irréversibles que l'on rencontrera dans les problèmes de thermodynamique :

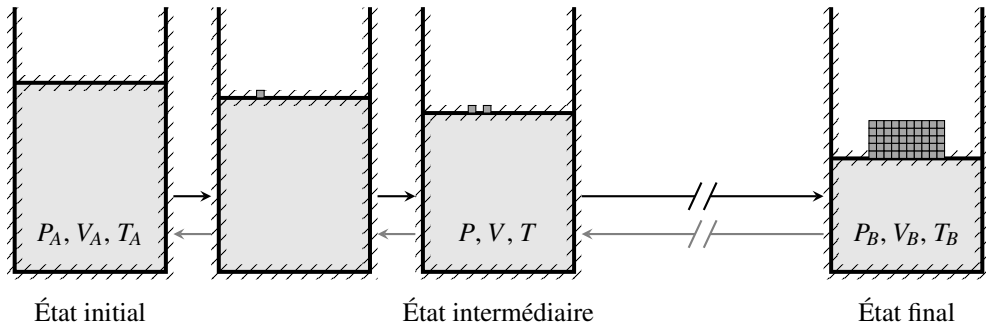
- la *diffusion* qui tend à imposer l'homogénéité d'un système. Par exemple :
 - diffusion thermique (transfert thermique spontané d'une zone de plus haute température vers une zone de plus basse température) ;
 - diffusion particulaire (transfert spontané de particules d'une zone plus dense vers une zone moins dense) ;
- les phénomènes *dissipatifs* qui convertissent de l'énergie d'une forme "ordonnée" (travail) en une forme "désordonnée" (transfert thermique). Par exemple :
 - frottements mécaniques ;
 - effet Joule.

1.2 Modèle de la transformation réversible

Imaginons que l'on comprime un gaz dans une enceinte calorifugée en posant brutalement une masse sur le piston mobile. Après une période transitoire pendant laquelle le piston effectue des oscillations amorties, ce dernier finit par s'immobiliser dans une position finale plus basse que la position initiale. Cette transformation est irréversible puisque l'on n'observera jamais le piston, dans la position basse, se mettre spontanément en mouvement pour retrouver sa position initiale. Dans cet exemple l'irréversibilité vient des frottements entre le piston et les parois de l'enceinte. On peut s'en convaincre en notant que si les frottements étaient parfaitement nuls alors, après avoir posé la masse sur le piston, celui-ci effectuerait des oscillations d'amplitude constante et le gaz reviendrait périodiquement dans son état initial.



Imaginons maintenant que l'on comprime le gaz **très lentement**, en posant successivement des grains de masse très faible, en attendant à chaque étape que l'équilibre s'établisse, jusqu'à obtenir une surcharge totale identique à celle de l'expérience précédente. Cette transformation est réalisée de telle sorte que le piston se déplace avec une vitesse moyenne quasi-nulle, ce



qui signifie que l'on peut négliger les frottements. On peut ainsi envisager de réaliser la transformation inverse, qui consisterait à enlever les grains les uns après les autres. Le système reviendrait alors dans son état initial *en repassant par les mêmes états intermédiaires*, en sens inverse. Cette manière d'envisager la réversibilité suppose que l'on puisse définir les états intermédiaires du système, autrement dit que la transformation soit **quasi-statique**.

Transformation réversible

Une transformation (τ) est réversible si et seulement si :

- elle est quasi-statique ;
- il est possible de réaliser la transformation (τ^{-1}) qui repasse exactement par les mêmes états intermédiaires, en sens inverse.

Remarque : Le corollaire de cette définition est que toute transformation brutale est nécessairement irréversible.

Remarque : Il est important de noter qu'être quasi-statique est une condition nécessaire mais pas suffisante de la réversibilité. On peut rendre une transformation réversible en l'effectuant lentement, mais ce n'est pas systématique. Par exemple :

- On vient de voir qu'il est possible de rendre réversible la compression/détente adiabatique d'un gaz en l'effectuant lentement. Dans ce cas de figure l'irréversibilité (frottements mécaniques) tend à disparaître quand la vitesse moyenne de déplacement du piston tend vers zéro.
- En revanche, si l'on chauffe un gaz avec une résistance thermique, la transformation reste irréversible même si on l'effectue lentement. Il est impossible de convertir spontanément de l'énergie thermique en travail électrique.

Ces exemples montrent que le sens physique permet d'anticiper le fait qu'une transformation lente soit réversible ou non, mais cela ne constitue pas un argument irréfutable. Le second principe de la thermodynamique formalise mathématiquement la condition de la réversibilité. C'est un outil très puissant que l'on utilisera pour déterminer sans ambiguïté le caractère réversible ou non d'une transformation.

2 Second principe de la thermodynamique

2.1 Énoncé

Second principe

Il existe une fonction d'état extensive, non conservative, appelée **entropie** (notée S), telle que sa variation entre deux états d'équilibre, pour un système fermé, s'écrit sous la forme :

$$\Delta S = S_e + S_c$$

où S_e est appelée **entropie échangée** au cours de la transformation et S_c **entropie créée**, avec :

- $S_c > 0$ pour une transformation irréversible ;
- $S_c = 0$ pour une transformation réversible.

L'énoncé du second principe introduit une nouvelle fonction d'état, appelée entropie, dont on discutera plus en détail au paragraphe suivant. Il indique que l'entropie d'un système peut varier au cours d'une transformation par échange avec le milieu extérieur mais également par **création**. Cette dernière propriété est fondamentale et donne toute son importance au second principe.

- D'une part elle indique que, contrairement à l'énergie, l'entropie n'est pas une grandeur conservative (l'entropie d'un système isolé peut *varier*).
- D'autre part elle introduit une asymétrie dans l'ensemble des transformations, discriminant celles qui sont observables de celles qui ne le sont pas :

Dans la nature **aucune transformation ne peut détruire de l'entropie**, donc les seules transformations observables sont celles pour lesquelles $S_c \geq 0$.

- Enfin elle établit le critère de réversibilité :

Une transformation est réversible si et seulement si elle ne crée pas d'entropie ($S_c = 0$).

2.2 Que mesure l'entropie ?

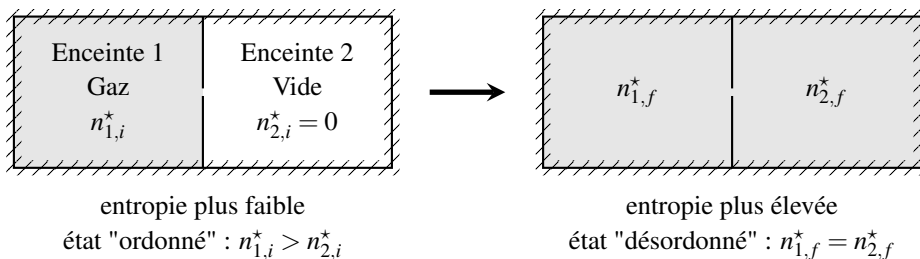
L'entropie est une fonction d'état, autrement dit elle mesure les propriétés d'un état d'équilibre. C'est une grandeur extensive qui s'exprime en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ (on lui associe l'entropie molaire S_m en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ et l'entropie massique s en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$). À quantité de matière fixée sa valeur dépend de la nature du système (décrite par son équation d'état) ainsi que des variables d'état (pression, volume, température). Pour comprendre ce que mesure l'entropie, appliquons le second principe à un système isolé (aucun échange avec l'extérieur donc $S_e = 0$) : $\Delta S = S_c \geq 0$.

Ce résultat est important et peut s'énoncer de la manière suivante :

L'entropie d'un système isolé ne peut qu'augmenter.

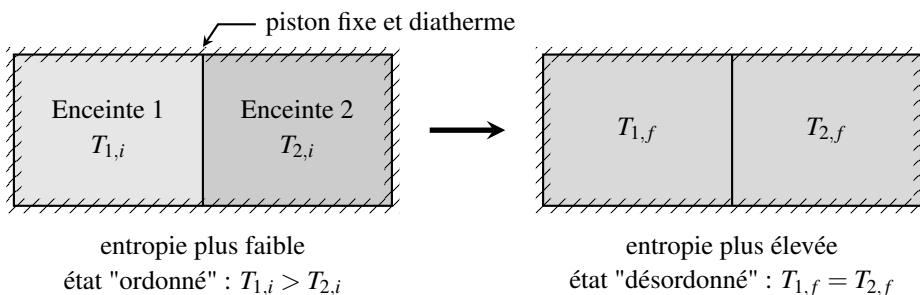
Cela nous indique que toute source d'irréversibilité tend à faire augmenter l'entropie d'un système. Voyons sur quelques exemples de systèmes isolés quel est l'effet d'une source d'irréversibilité sur l'état d'un système.

Exemple 1 : Effusion d'un gaz

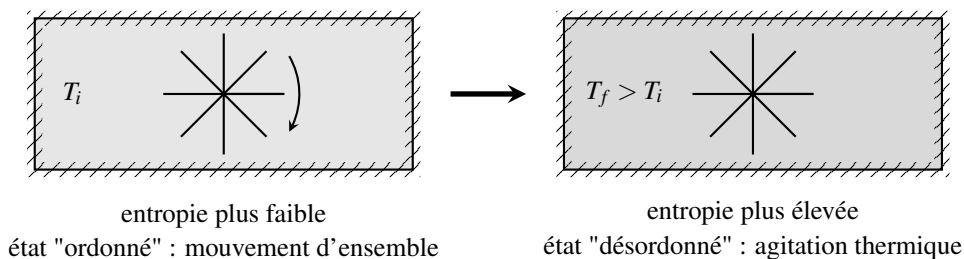


Comme on l'a vu pour la détente de Joule-Gay-Lussac, un gaz se détend spontanément dans tout le volume dont il dispose quand la possibilité lui est offerte. Dans l'état initial on peut établir une relation d'ordre entre les densités particulières des deux enceintes ($n_{1,i}^* > n_{2,i}^* = 0$). Dans l'état final cette relation d'ordre disparaît puisque le gaz est réparti de manière homogène dans tout le volume disponible ($n_{1,f}^* = n_{2,f}^*$). On peut donc considérer que cette transformation irréversible a conduit le système d'un état initial "ordonné" d'entropie plus faible vers un état final "désordonné" d'entropie plus élevée.

Exemple 2 : Diffusion thermique



Imaginons que l'on mette en contact thermique, *via* un piston fixe et diatherme, deux enceintes contenant des gaz de températures initiales différentes. La diffusion thermique à travers le piston conduit irréversiblement à un état final dans lequel la température est homogène. On passe ainsi d'un état initial de faible entropie dans lequel on peut établir une relation d'ordre entre les températures des deux gaz ($T_{1,i} > T_{2,i}$) à un état final d'entropie plus élevée dans lequel cette relation d'ordre a disparu ($T_{1,f} = T_{2,f}$).

Exemple 3 : Dissipation d'énergie mécanique en énergie thermique

On place une roue à l'intérieur d'une enceinte calorifugée remplie d'un gaz et on la lance avec une vitesse angulaire de rotation initiale. Au bout d'un certain temps les divers frottements mécaniques (liaison, frottements visqueux du gaz) dissipent l'énergie cinétique initiale de la roue en énergie thermique et celle-ci s'immobilise. La température du système {gaz + roue} est plus élevée à l'état final ($T_f > T_i$). Cette transformation conduit le système d'un état d'entropie plus faible où la roue a un mouvement d'ensemble (mouvement "ordonné") à un état final d'entropie plus élevée dans lequel le seul mouvement est celui d'agitation thermique (pour le gaz et la roue, solide), c'est-à-dire un mouvement aléatoire, "désordonné".

Les trois exemples que l'on vient de citer semblent indiquer qu'une source d'irréversibilité conduit spontanément à une *augmentation du degré de "désordre"* d'un système. Ainsi plus un système est désordonné et plus son entropie est élevée.

Entropie et désordre

À quantité de matière fixée, l'entropie mesure le degré de désordre d'un système.

Bien que cette vision soit un peu simpliste, on l'utilisera de manière qualitative pour comparer différentes entropies entre elles. Voici deux exemples :

- l'entropie d'un corps pur augmente avec la température ;
- l'entropie d'un corps pur augmente quand il passe de l'état solide à l'état liquide et lorsqu'il passe de l'état liquide à l'état gazeux : $S_{\text{solide}} < S_{\text{liquide}} < S_{\text{gaz}}$.

2.3 Entropie d'un gaz parfait et d'une phase condensée incompressible et indilatable

Les deux principes de la thermodynamique permettent, pour un corps pur, à partir d'un état d'équilibre de référence choisi arbitrairement, de déterminer l'entropie de n'importe quel autre état. Les démonstrations ne sont pas exigibles. Les programmes de CPGE stipulent que les seuls cas de figure envisagés sont celui d'un gaz parfait et d'une phase condensée incompressible et indilatable. Les expressions générales de ces entropies sont donc admises et seront rappelées dans un sujet écrit ou oral.

2.3.1 Gaz parfait

Fonction d'état entropie d'un gaz parfait

L'entropie d'un gaz parfait peut s'exprimer comme une fonction de sa température et de son volume :

$$S_{GP}(T, V) = C_V \ln T + nR \ln V + \text{Cste}$$

avec n la quantité de matière et C_V la capacité thermique à volume constant. La constante, dont on ne cherchera pas l'expression, dépend de l'état de référence choisi. En utilisant l'équation d'état des gaz parfaits on montre que l'entropie peut s'écrire de façon équivalente comme une fonction de la température et la pression :

$$S_{GP}(T, P) = C_P \ln T - nR \ln P + \text{Cste}$$

avec C_P la capacité thermique à pression constante.

Application : Le bilan entropique d'un gaz parfait s'écrit différemment suivant la nature de la transformation subie $(P_1, V_1, T_1) \rightarrow (P_2, V_2, T_2)$. Par exemple :

- dans le cas général : $\Delta S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$ ou bien $\Delta S = C_P \ln \frac{T_2}{T_1} - nR \ln \frac{P_2}{P_1}$;
- pour une transformation isochore : $\Delta S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1}$;
- pour une transformation isobare : $\Delta S = C_P \ln \frac{T_2}{T_1}$;
- pour une transformation isotherme : $\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = -nR \ln \frac{P_2}{P_1}$.

2.3.2 Phase condensée incompressible indilatable

Fonction d'état entropie d'une phase condensée

L'entropie d'une phase condensée incompressible et indilatable s'exprime comme une fonction de la température :

$$S_{Cd}(T) = C \ln T + \text{Cste}$$

avec C la capacité thermique.

Application : Quelque soit la transformation subie la variation d'entropie d'une phase condensée s'écrit : $\Delta S = C \ln \frac{T_2}{T_1}$.

2.4 Entropie échangée

Dans le second principe le terme d'entropie échangée S_e doit être interprété comme une quantité d'entropie algébriquement **reçue** par le système. Elle dépend de la nature de la transformation et le programme se limite à deux cas de figure (voir page suivante).

2.4.1 Contact thermique avec un thermostat

Imaginons un système mis en contact thermique avec un thermostat de température $T_{\text{ext}} = \text{Cste}$ et qui reçoit algébriquement le transfert thermique Q . Le terme d'entropie échangée vaut :

$$S_e = \frac{Q}{T_{\text{ext}}}$$

Remarque : Généralement on applique le premier principe pour exprimer le transfert thermique Q et ainsi déterminer l'entropie échangée en fonction des variables d'état (on traitera plusieurs exemples dans la partie suivante).

Remarque : Ce cas de figure est plus général que celui d'une transformation monotherme car il n'y a pas nécessairement équilibre thermique initial et final avec le thermostat.

Remarque : Si besoin cette relation permet de retrouver l'unité SI de l'entropie : $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$.

2.4.2 Transformation adiabatique

Au cours d'une transformation adiabatique le terme d'entropie échangé est nul : $S_e = 0$.

2.5 Bilan entropique et calcul d'une entropie créée

Le second principe permet de déterminer si une transformation est réversible ou non. Pour cela on calcule la variation d'entropie ΔS à partir de la fonction d'état entropie fournie (voir exemples du paragraphe 2.3), puis on calcule l'entropie échangée comme expliqué dans le paragraphe précédent et on termine en écrivant :

$$S_c = \Delta S - S_e$$

Si $S_c > 0$ on conclut que la transformation est irréversible. Si $S_c = 0$ on conclut qu'elle est réversible. Si $S_c < 0$ on conclut que la transformation n'est pas observable dans la nature (mais, si elle existe, la transformation inverse est observable et irréversible).

3 Applications du second principe

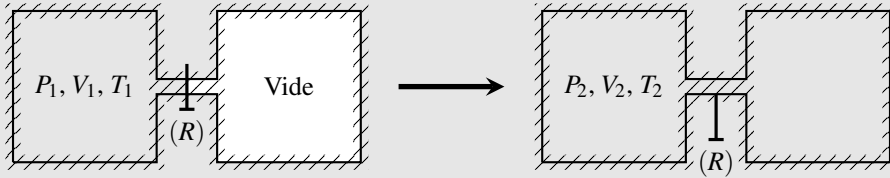
3.1 Cas d'un gaz parfait : détente de Joule-Gay-Lussac

Exemple 1

Une enceinte contient un gaz parfait dans l'état (P_1, V_1, T_1) . Elle communique avec une autre enceinte, initialement vide, par un robinet (R) . L'ensemble est parfaitement calorifugé. À un instant donné on ouvre (R) et on attend qu'un nouvel état d'équilibre s'établisse. Le gaz est alors dans l'état (P_2, V_2, T_2) .

1. Déterminer la température T_2 en appliquant le premier principe.
2. Exprimer l'entropie créée. La transformation est-elle réversible ?

Donnée : Fonction d'état entropie d'un gaz parfait : $S(T, V) = C_V \ln T - nR \ln V + \text{Cste}$.



► Mettre en œuvre le premier principe

1. On choisit comme système le gaz situé à l'intérieur de l'enceinte. Les parois sont parfaitement calorifugées donc la détente est adiabatique : $Q = 0$. Le gaz se détend dans le vide ($P_{\text{ext}} = 0$) donc, malgré que le volume change, il n'y a pas de travail des forces de pression : $W = 0$. On applique le premier principe :

$$\Delta U = W + Q = 0 \iff C_V(T_2 - T_1) = 0 \iff \boxed{T_2 = T_1}$$

La température d'un gaz parfait se conserve quand on réalise une détente de Joule-Gay-Lussac.

► Mettre en œuvre le second principe

2. On exprime la variation d'entropie du système en utilisant la fonction d'état $S(T, V)$ fournie. La température se conserve donc : $\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$. La transformation est adiabatique donc $S_e = 0$.

On applique le second principe pour calculer l'entropie créée : $\boxed{S_c = \Delta S - S_e = nR \ln \frac{V_2}{V_1}}$. La détente est nécessairement telle que $V_2 > V_1$ ce qui permet de conclure que $S_c > 0$. **La détente de Joule-Gay-Lussac est irréversible**, comme on pouvait s'y attendre.

3.2 Cas d'une phase condensée : calorimétrie

Exemple 2

Un calorimètre contient une masse d'eau liquide $m_e = 200 \text{ g}$, le tout étant initialement en équilibre thermique à la température $T_e = 20^\circ\text{C}$. On introduit un morceau d'aluminium de masse $m_a = 100 \text{ g}$ à la température $T_a = 200^\circ\text{C}$ et on attend qu'un nouvel état d'équilibre s'établisse.

Données : Valeur en eau du calorimètre : $\mu = 30 \text{ g}$, capacité thermique massique de l'eau liquide : $c_e = 4,18 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$, capacité thermique massique de l'aluminium : $c_a = 897 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$, entropie d'une phase condensée : $S(T) = C \ln T + \text{Cste}$.

1. Déterminer la température final T_f en appliquant le premier principe.
2. Exprimer l'entropie créée. La transformation est-elle réversible ?

► Mettre en œuvre le premier principe

1. On applique le premier principe au système {calorimètre + eau liquide + aluminium}. Un calorimètre est une enceinte isobare donc on écrit le premier principe avec l'enthalpie. La transformation est adiabatique et il n'y a pas de travail électrique donc : $\Delta H = 0$. On écrit le bilan enthalpique du système :

$$\Delta H = \Delta H_{\text{eau}} + \Delta H_{\text{alu}} + \Delta H_{\text{calo}} = m_e c_e (T_f - T_e) + m_a c_a (T_f - T_a) + \mu c_e (T_f - T_e)$$

On conclut que :

$$(m_e + \mu) c_e (T_f - T_e) + m_a c_a (T_f - T_a) = 0 \iff T_f = \frac{(m_e + \mu) c_e T_e + m_a c_a T_a}{(m_e + \mu) c_e + m_a c_a} = 35^\circ\text{C}$$

Remarque : Dans cette application numérique on peut laisser les températures en degrés Celsius car une variation comme $T_f - T_e$ ou $T_f - T_a$ a la même valeur en K et $^\circ\text{C}$.

► Mettre en œuvre le second principe

2. On applique le second principe au système {calorimètre + eau liquide + aluminium}. La transformation est adiabatique donc il n'y a pas d'entropie échangée : $S_c = \Delta S$.

On écrit le bilan entropique du système, en s'appuyant, comme avec l'enthalpie, sur le fait que l'entropie est une fonction d'état **extensive** : $\Delta S = \Delta S_{\text{eau}} + \Delta S_{\text{alu}} + \Delta S_{\text{calo}}$. On exprime chacun des trois termes en utilisant la fonction d'état fournie :

$$S_c = \Delta S = (m_e + \mu) c_e \ln \frac{T_f}{T_e} + m_a c_a \ln \frac{T_f}{T_a} = 11 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

L'application numérique montre que $S_c > 0$; **la transformation est irréversible**. Là encore on pouvait s'en douter car cette transformation met en jeu un transfert thermique entre un corps plus chaud (l'aluminium) et un corps plus froid (eau + calorimètre) et ce processus est irréversible.

Remarque : Le calcul de l'entropie créée fait intervenir les quotients T_f/T_e et T_f/T_a , il est donc nécessaire de convertir les températures en kelvins.

3.3 Transformation adiabatique et quasi-statique d'un gaz parfait

Exemple 3

Une quantité n de gaz parfait de coefficient de Laplace γ subit une transformation adiabatique et quasi-statique qui l'amène de l'état (P_1, V_1, T_1) à l'état (P_2, V_2, T_2) .

1. Montrer que $\Delta S = \frac{nR}{\gamma-1} \ln \frac{T_2 V_2^{\gamma-1}}{T_1 V_1^{\gamma-1}}$ puis justifier que la transformation est réversible.

2. En appliquant le second principe entre l'état initial et un état intermédiaire quelconque, montrer que la transformation est *isentropique*, c'est-à-dire que l'entropie du système reste constante tout au long de la transformation.

► **Mettre en œuvre le second principe pour une transformation finie**

1. On applique le second principe au gaz parfait. La transformation est adiabatique donc $S_e = 0 \Rightarrow S_c = \Delta S$. On exprime la variation d'entropie (voir 2.3.1) :

$$\begin{aligned}\Delta S &= C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} \\ &= \frac{nR}{\gamma - 1} \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} \\ &= \frac{nR}{\gamma - 1} \left(\ln \frac{T_2}{T_1} + (\gamma - 1) \ln \frac{V_2}{V_1} \right) \\ &= \frac{nR}{\gamma - 1} \ln \frac{T_2 V_2^{\gamma-1}}{T_1 V_1^{\gamma-1}}\end{aligned}$$

Au cours d'une transformation adiabatique et quasi-statique, un gaz parfait vérifie les **lois de Laplace**. On écrit celle qui fait intervenir la température et le volume : $T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$. On conclut que $\Delta S = 0$ donc que $S_c = 0$. **Cette transformation est réversible.**

► **Montrer qu'une transformation est isentropique**

2. On applique le second principe entre l'état initial et un état intermédiaire quelconque du gaz : $\Delta S = S_e + S_c$. Puisque la transformation est adiabatique et réversible (démontré à la question précédente) : $S_e = S_c = 0$ donc $\Delta S = 0$. On conclut que dans chaque état intermédiaire le long du chemin suivi, l'entropie du gaz est identique à sa valeur initiale. **L'entropie du gaz reste constante tout au long de la transformation.**

Transformation isentropique d'un gaz parfait

Une transformation d'un gaz parfait qui vérifie les lois de Laplace est **isentropique**.

Remarque : Dans un énoncé une telle transformation est parfois appelée "adiabatique quasi-statique", parfois "adiabatique réversible" et parfois encore "isentropique". Toutes ces dénominations font référence au même type de transformation d'un gaz parfait, pour laquelle on peut appliquer les lois de Laplace.

Application 1

Une quantité n de gaz parfait subit une transformation isotherme qui l'amène de l'état (P_1, V_1, T_0) à l'état (P_2, V_2, T_0) . La transformation est réalisée en mettant le gaz en contact thermique avec un thermostat de température T_0 .

1. Exprimer le transfert thermique reçu par le gaz à l'aide du premier principe.
2. Cette transformation est-elle réversible ?

Application 2

Un solide de capacité thermique C et de température initiale T_1 est mis en contact thermique avec un thermostat de température T_0 . On attend jusqu'à ce que l'équilibre thermique soit établi entre les deux corps.

1. Exprimer le transfert thermique reçu par le solide à l'aide du premier principe.
2. Exprimer l'entropie créée S_c en fonction de C et $x = T_1/T_0$.
3. Étudier les variations de la fonction $x \mapsto S_c(x)$ et démontrer qu'une telle transformation est toujours irréversible dès lors que $T_1 \neq T_0$.

Application 3

On aimerait savoir s'il est possible de rendre la détente de Joule-Gay-Lussac réversible en l'effectuant de façon quasi-statique. Pour cela on fractionne la transformation en N détentes successives, en augmentant à chaque fois un petit peu le volume. On note V_i le volume initial, V_k le volume après la k -ième étape (avec $1 \leq k \leq N$) et V_f le volume final obtenu après la N -ième détente. Chaque étape, qui amène le gaz du volume V_{k-1} au volume V_k , a les propriétés d'une détente de Joule-Gay-Lussac (voir exemple 1).

1. Exprimer l'entropie $S_{c,k}$ créée au cours de la k -ième étape, en fonction de la quantité de gaz n ainsi que des volumes V_{k-1} et V_k .
2. Exprimer l'entropie totale S_c créée au cours des N étapes.
3. On peut espérer rendre la transformation réversible à condition que $\lim_{N \rightarrow +\infty} S_c = 0$. Est-ce le cas ici ?