EPFL SWISS PLASMA CENTER

Faculté des Sciences de Base
Section de physique

Physique Générale II

Entropie et irréversibilité

Notes de cours du 30 avril 2020

Prof. Ivo Furno
PPB 119
1015 Lausanne
Switzerland

Editées par Benoît Labit
mis à jour le 2021-05-03 à 22:17:58

Avertissement : ces notes de cours ont été rédigées en urgence pendant la crise covid-19 et la fermeture du campus EPFL. Des ”coquilles” peuvent s’être glissées et seront corrigées au fur et à mesure. Merci de votre compréhension.

Table des matières

Entropie et irréversibilité

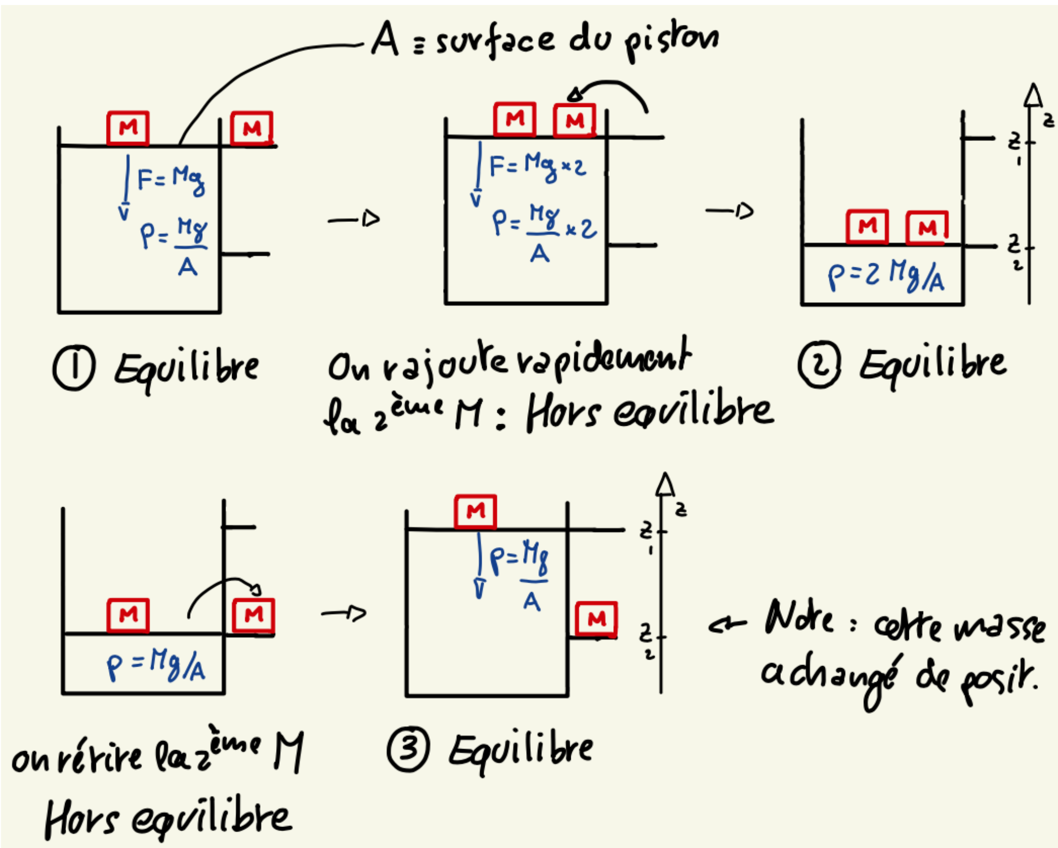
Commençons par un rappel sur les variations d'entropie en fonction de la réversibilité ou pas des transformations :

Transformation réversible	$\Delta S_{\text{tot}} = 0$
Transformation irréversible	$\Delta S_{\text{tot}} > 0$
Cycle réversible	$\oint_{\text{rév.}} \frac{\delta Q}{T} = 0$
Cycle irréversible	$\sum_{\text{irrév., cycle}} \frac{\delta Q}{T} < 0$

1.1 Du cycle réversible au cycle irréversible

Système piston-cylindre avec 2 poids

Considérons la situation décrite ci-dessous où un poids de masse M est rajouté puis retiré d'un piston sur lequel se trouve déjà un poids de masse M.



Quel le travail fait par le gaz (qui est égal et opposé au travail fait par la force externe) ? Entre les équilibres (1) et (2), ce travail vaut $W_{1\to2} = p_{\text{ext.}}\Delta V = \frac{2Mg}{A}A(z_2 - z_1) = -2Mg(z_1 - z_2) < 0$ tandis qu'entre les équilibres (2) et (3), $W_{2\to3} = p_{\text{ext.}}\Delta V = \frac{Mg}{A}A(z_1 - z_2) = Mg(z_1 -$

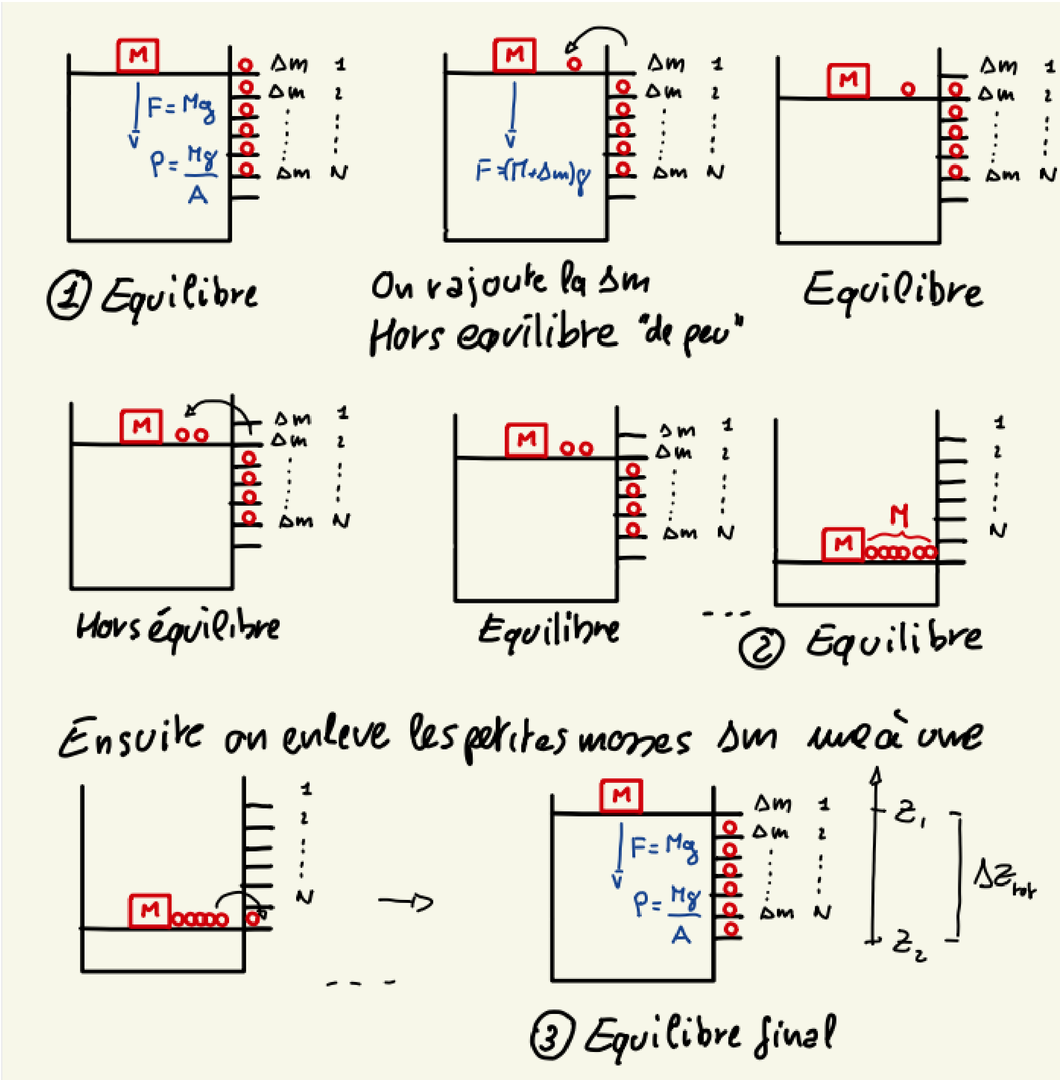
$z_2) > 0$. Le travail total vaut donc :

$$W_{\text{cycle}} = W_{1\to2} + W_{2\to3} = -2Mg(z_1 - z_2) + Mg(z_1 - z_2) = -Mg(z_1 - z_2) < 0.$$

Ce qui donne $Q_{\text{cycle}} = W_{\text{cycle}} < 0$ et donc $\sum_{\text{cycle}} \frac{\delta Q}{T} < 0$ donc le cycle est irréversible.

Système piston-cylindre avec poids fragmentés

On étudie maintenant une situation presque identique (voir ci-dessous) sauf que le masse additionnelle est remplacée par N petits poids de masse $\Delta m = \frac{M}{N}$.



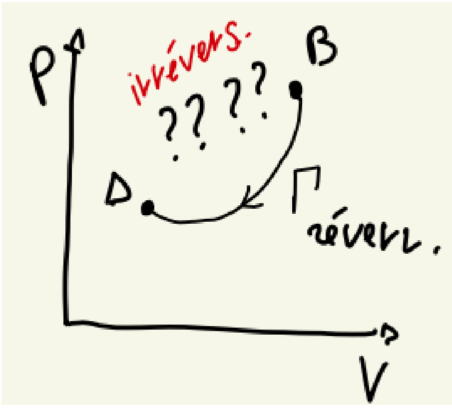
A chaque étape, le système se met hors-équilibre (mais de peu), le piston descend un peu et le système retrouve un nouvel équilibre et ainsi de suite... une fois tous les petits poids posés, on les retire lentement un par un. A la fin, le système a parcouru un cycle en revenant l'état d'équilibre (1), équivalent à l'état d'équilibre (3). Cependant, le monde extérieur a changé : un petit poids de masse Δm a perdu de l'énergie potentielle $\Delta E_{\text{pot.}} = -\Delta m g \Delta z_{\text{tot}}$. Le monde extérieur a fait un travail sur le système $|W_{\text{cycle}}| = \Delta m g \Delta z_{\text{tot}}$ donc le système $|Q_{\text{cycle}}| = \Delta m g \Delta z_{\text{tot}}$ (chaleur) au monde extérieur. Dans la limite où N tend vers l'infini, Δm tend vers 0 et donc $|Q_{\text{cycle}}| \to 0$, soit finalement

$$\sum_{\text{cycle}} \frac{\delta Q}{T} \quad \to \quad \oint_{\text{rév.}} \frac{\delta Q}{T} = 0.$$

Donc une succession infinie d'états d'équilibre infiniment proches donne un cycle réversible.

1.2 Le deuxième principe de la thermodynamique en terme d'entropie

En plus des rappels du préambule, nous savons que $\oint \frac{\delta Q}{T} > 0$ est impossible et $\Delta S_{\text{tot}} < 0$ pour un système isolé est aussi impossible. Nous allons démontrer l'équivalence de $\sum_{\text{cycle}} \frac{\delta Q}{T} \leq 0$ et $\Delta S \geq 0$ pour un système isolé. Pour cette démonstration, on considère un cycle composé de deux transformations : une réversible et l'autre pas comme illustré ci-dessous. Comme le cycle est irréversible, on sait que $\sum_{\text{cycle}} \frac{\delta Q}{T}$ doit être négatif.



$$\sum_{\text{cycle}} \frac{\delta Q}{T} = \underbrace{\sum_A^B \frac{\delta Q}{T}}_{\text{irréversible}} + \underbrace{\sum_B^A \frac{\delta Q}{T}}_{\text{réversible}} < 0 \Rightarrow \underbrace{\sum_A^B \frac{\delta Q}{T}\bigg|_{\text{irrév.}}}_{\text{ne correspond pas à } \Delta S!} + \int_{B,\Gamma}^A \frac{\delta Q}{T} = \sum_A^B \frac{\delta Q}{T}\bigg|_{\text{irrév.}} + (S_A - S_B) < 0$$

donc $S_B - S_A > \sum_A^B \frac{\delta Q}{T}\big|_{\text{irrév.}} \Leftrightarrow dS > \frac{\delta Q}{T}\big|_{\text{irrév.}}$ mais si le système est isolé : $\delta Q = 0$ et donc $S_B - S_A > 0 \Rightarrow \Delta S > 0$.

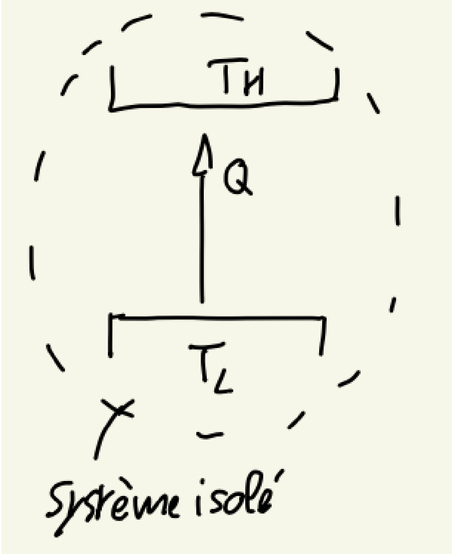
Discussion : Comme tous les processus réels sont irréversibles, on peut dire que l'entropie de tout système plus celle de l'univers extérieur augmente à la suite de tout processus naturel. Si l'entropie d'une partie de l'univers diminue, l'entropie d'une autre partie de l'univers doit augmenter encore plus afin que l'entropie totale augmente toujours.

1.3 Equivalence avec l'énoncé de Clausius

Le deuxième principe de la thermodynamique en terme d'entropie est équivalent aux énoncés de Clausius et Kelvin-Planck. Démontrons-le avec un raisonnement par l'absurde (figure ci-dessous) : supposons un processus dans lequel la chaleur passe spontanément du corps froid au corps chaud (en contradiction avec Clausius), alors

$$\Delta S_{\text{tot}} = \frac{Q}{T_H} - \frac{Q}{T_L} = Q\left(\frac{1}{T_H} - \frac{1}{T_L}\right) < 0! \quad \text{puisque } T_H > T_L.$$

Donc, l'inégalité $\Delta S_{\text{tot}} > 0$, qui est équivalent au deuxième principe de la thermodynamique, nous fournit la règle pour déterminer quelles transformations sont possibles. En effet, la seule façon de déterminer la direction du temps est de savoir dans quelle direction temporelle, l'entropie augmente.


TH
Q
TL
Système isolé