

Donner du sens aux calculs d'entropie créée

Partie I – L'entropie créée pour quantifier l'énergie dégradée

Introduction	1
I Démonstration générale du lien entre travail perdu et entropie créée	2
I.1 Cas simple : système fermé et échange thermique unique avec l'atmosphère	2
I.2 Cas général	4
I.3 Notion d'énergie dissipée ou dégradée	5
II Exemples utilisables avec les étudiants	6
II.1 Détente dans un système fermé	6
II.2 Compression dans un système fermé	7
II.3 Transfert thermique entre deux solides	8
II.4 Changement d'état	8
II.5 Détente ou compression dans un écoulement	9
II.6 Effet Joule	10
II.7 Réaction chimique et pile	11
II.8 Mélange et osmose	11
Conclusion	12
III Annexe : démonstrations pour les exercices de la seconde partie	13
III.1 Comparaison de deux compressions (réversible isotherme ; monobare monotherme)	13
III.2 Transfert thermique entre deux solides	14
III.3 Changement d'état	14
III.4 Osmose	15
Bibliographie	16

Résumé :

Les calculs d'entropie créée demandés dans les exercices de premier cycle universitaire sont parfois très académiques, par exemple lorsqu'il s'agit uniquement de conclure de $S_c > 0$ que le processus est irréversible, conclusion que l'on pouvait souvent annoncer dès le départ. Et pourtant, les bilans entropiques acquièrent un sens très important dans les formations d'ingénieurs : celui de quantifier très concrètement le rendement ou l'efficacité d'un processus thermodynamique. C'est à ces formations que nous empruntons des éléments et idées pour montrer comment, en restant à un niveau L1/L2 et sans s'éloigner du cadre habituel, il est possible de donner une utilité aux calculs d'entropie créée : simplement en explicitant le lien quantitatif entre S_c et travail gâché, ce qui permet de donner un sens énergétique à la création d'entropie.

Introduction

La première partie de cet article démontre le lien entre entropie créée et travail non exploité, sous la forme d'une relation du type :

$$W_{\text{à fournir}} = W_{\text{rév, à fournir}} + T_0 S_c \quad \text{ou} \quad W_{\text{produit}} = W_{\text{rév, produit}} - T_0 S_c. \quad (1)$$

Ceci montre que dans un processus nécessitant un travail, le travail à fournir $W_{\text{à fournir}}$ est minimal dans le cas réversible ($W_{\text{rév, à fournir}}$) et devient d'autant plus important que l'entropie créée est grande (terme $T_0 S_c > 0$) ; ou que dans un processus produisant du travail, cette production W_{produit} est maximale dans le cas réversible ($W_{\text{rév, produit}}$) et devient d'autant plus faible que l'entropie créée est grande (terme $-T_0 S_c < 0$). En résumé, pour un industriel créer de l'entropie c'est perdre de l'argent. Cette relation générale mais un peu formelle est suivie d'exemples d'exercices très classiques en L1/L2 où il est possible de la retrouver à moindre effort et de donner ainsi un sens énergétique concret à la création d'entropie. C'est donc surtout la partie **II** qui contient des exemples utilisables avec les étudiants.

Un second article se focalisera sur les sources de création d'entropie.

Le contenu de ces deux articles a été inspiré par une formation à l'ENSIC en 2018, intitulée à juste titre "enseigner différemment la thermodynamique pour que les étudiants comprennent enfin le second principe". J'en profite pour remercier chaleureusement les deux organisateurs et intervenants : Romain Privat et Jean-Noël Jaubert, qui nous ont donné un aperçu des applications du second principe dans un cadre industriel, et qui ont bien voulu relire ces deux articles et les commenter. Je remercie également Étienne Thibierge pour sa relecture, et pour le prêt d'une figure et de quelques idées. Enfin, j'apprécierai toute remarque ou discussion sur le contenu de ce qui suit.

I Démonstration générale du lien entre travail perdu et entropie créée

Nous allons montrer que toute entropie créée se traduit par une baisse d'efficacité du processus. Il s'agit d'une démonstration très générale, par ailleurs disponible dans des ouvrages de thermodynamique [4, 6, 7] et en partie dans des articles du BUP [8, 9]. Ce lien est souligné depuis longtemps (par exemple dans le BUP [2, 3]), en fait depuis Carnot et ses réflexions sur la puissance motrice du feu en 1824 (bien que pas dans la forme actuelle, la grandeur S_c n'étant introduite que vers 1950).

On se place dans le cadre d'une analyse exergetique, qui rend particulier le rôle joué par l'atmosphère (au sens large de "l'environnement qui entoure le système") pour deux raisons principales : la plupart des systèmes sont entourés de l'atmosphère, et les échanges thermiques avec l'atmosphère sont *gratuits*. On la considère assez vaste et mélangée pour agir comme un thermostat dont on note T_0 la température¹. On nomme Q_0 la chaleur reçue par le système en provenance de l'atmosphère.

I.1 Cas simple : système fermé et échange thermique unique avec l'atmosphère

On considère un système en évolution entre deux états dans lesquels les grandeurs utilisées ci-dessous sont définies. Le système est *fermé* et n'échange thermiquement *qu'avec l'atmosphère* (ces deux restrictions seront levées dans la partie I.2 suivante sans changer les conclusions : on obtient toujours les relations (1)). On note W le travail reçu, qui est quelconque (forces de pression, d'un opérateur, travail électrique...), et $E_m = E_c + E_p$ l'énergie mécanique du système. On applique les deux principes au système :

$$\Delta E_m + \Delta U = W + Q_0 \quad \text{et} \quad \Delta S = S_c + \frac{Q_0}{T_0}, \quad (2)$$

soit en multipliant la seconde équation par T_0 puis en isolant Q_0 , et en l'injectant dans la première :

$$\Delta E_m + \Delta U = W + (T_0 \Delta S - T_0 S_c). \quad (3)$$

Enfin, en isolant W :

$$W = \underbrace{\Delta(E_m + U - T_0 S)}_{W_{\text{rév}}} + T_0 S_c. \quad (4)$$

Pour une même transformation (mêmes états initial et final), la variation $\Delta(E_m + U - T_0 S)$ est identique. Si cette transformation est réversible, alors l'équation ci-dessus indique que $W = \Delta(E_m + U - T_0 S)$, que l'on peut noter $W_{\text{rév}}$. On a ainsi :

$$\boxed{W = W_{\text{rév}} + T_0 S_c.} \quad (5)$$

- ▶ S'il faut fournir du travail au système (par exemple pour comprimer un gaz), ceci montre que le travail à fournir est égal au travail du cas réversible, augmenté du terme $T_0 S_c$: la création d'entropie implique de fournir davantage de travail.
- ▶ Si l'objectif du système est de produire du travail (par exemple détente d'un gaz), on peut poser $\tilde{W} = -W$ (travail produit par le système), et on a donc :

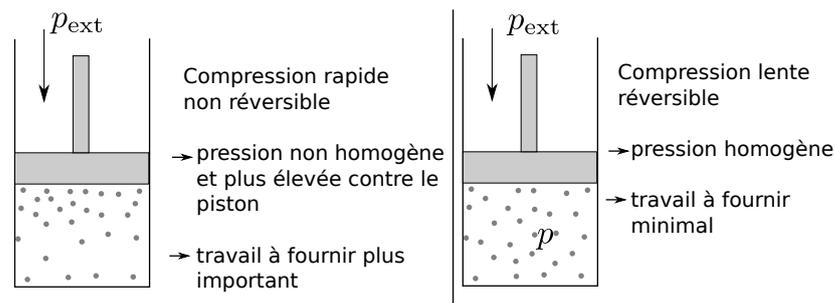
$$\boxed{\tilde{W} = \tilde{W}_{\text{rév}} - T_0 S_c.} \quad (6)$$

1. Thermostat : température stationnaire et uniforme, le second point étant permis par une conductivité thermique très grande et assure que la température de la frontière atmosphère-système est T_0 et qu'il n'y a pas de création d'entropie au sein du thermostat (car pas de gradient de température).

Le travail produit est diminué de la quantité $T_0 S_c$. La création d'entropie implique une baisse de production de travail.

Exemples (discutables avec les étudiants) :

- **Inhomogénéités de pression** : on sait que l'existence de gradients de pression entraîne de la création d'entropie (cf second article). Pourquoi ceci se répercute-t-il par une baisse d'efficacité? La figure ci-dessous (adaptée de [1]) illustre le cas d'une compression. Dans le cas de gauche, la compression brutale provoque l'existence d'une zone de surpression au niveau du piston, ce qui implique qu'il faut fournir davantage de travail pour déplacer le piston que dans le cas de droite où la pression est uniforme. Ce surplus de travail inutilement dépensé sera restitué à l'environnement sous forme de chaleur non exploitée (ou ira augmenter l'énergie interne du gaz si la transformation est adiabatique).



On retrouve des éléments connus : la transformation réversible est lente, au sens où elle laisse le temps d'avoir p homogène dans le gaz et où elle minimise le travail de toute force de frottements.

De même lors d'une détente : une détente trop rapide implique une dépression au niveau du piston, donc le gaz "pousse moins" sur le piston et le travail récupéré est moindre. Ce qui n'est pas récupéré comme travail est dissipé vers l'environnement.

(Nous détaillerons ce cas au §III.6 du second article, en soulignant par exemple que pour annuler les gradients internes de pression il faut que la vitesse du piston tende vers zéro, et qu'il n'est pas forcément nécessaire que $p = p_{ext}$ pour s'approcher de cette limite.)

- **Inhomogénéités de température** : un transfert thermique d'une zone à T_1 directement vers une zone à T_2 ($T_2 < T_1$) implique une création d'entropie. Pourquoi ceci dégrade-t-il l'énergie? Simplement car on aurait pu faire fonctionner un moteur entre ces deux zones pour en extraire du travail, et que ne pas le faire revient à perdre du travail récupérable.
- **Frottements** : ils sont à l'origine d'une création d'entropie, et entraînent une diminution du travail produit ou une augmentation du travail à fournir.
Il y a dégradation d'une énergie mécanique, transférée sous forme thermique vers le milieu ambiant ou vers le système, forme sous laquelle elle ne peut plus (ou moins) être exploitée pour redonner un travail. Nous y reviendrons mathématiquement dans le second article (§II.4 et III.6).

Il faut bien sûr souligner que les transformations réversibles sont certes optimales d'un point de vue rendement, mais infiniment lentes. En pratique la longueur d'un échangeur thermique est en première approximation proportionnelle à $1/(T_{fluide} - T_{ext})$ (loi de Newton), et les contraintes d'encombrement (pensons à la taille finie de nos réfrigérateurs) imposent une certaine différence entre T_{fluide} et T_{ext} (sans petits moteurs pour exploiter les flux ainsi perdus!). Ou encore les compressions et détentes réversibles sont de puissance quasi-nulle car trop lentes. Tout est une question de compromis et de possibilité technique. Par exemple les moteurs Diesel des navires de type pétrolier peuvent avoir des pistons avec des courses de plusieurs mètres, ce qui autorise

des mouvements lents et permet de s'approcher du rendement réversible (le rendement thermodynamique $\eta = Q_c/|W|$ atteint les 45 à 50% pour des puissances de l'ordre de 10 à 100 MW [10]). Ce n'est pas le cas dans un moteur de voiture qui tourne à plusieurs milliers de tours par minute et dont le rendement thermodynamique est moindre (20 à 40% en conditions optimales, deux fois moins en conditions réelles de circulation où les régimes de fonctionnement sont variés [10, 5]).

1.2 Cas général

Jusqu'ici notre démonstration revient à l'utilisation du potentiel thermodynamique $F^* = E_m + U - T_0 S$ adapté aux transformations monothermes des systèmes fermés. La relation (4) montre en effet que $W_{\text{rév}} = \Delta F^*$, ou encore que le travail réversible *recupérable* est $\tilde{W}_{\text{rév}} = -\Delta F^*$, récupération qui est maximale d'après la relation (6). Mais il n'est pas nécessaire de s'y limiter et nous allons lever les hypothèses d'échange unique avec l'atmosphère et d'absence d'échange de matière.

- **Cas avec échanges thermiques avec d'autres sources.** Seules restrictions : le système est fermé et échange de la chaleur avec l'atmosphère (mais pas exclusivement). Notons Q_i le transfert thermique avec une source de type thermostat, de température T_i . On peut écrire :

$$\Delta E_m + \Delta U = W + Q_0 + \sum_i Q_i \quad \text{et} \quad T_0 \Delta S = T_0 S_c + Q_0 + \sum_i \frac{T_0 Q_i}{T_i}, \quad (7)$$

soit en isolant Q_0 dans la seconde, et en l'injectant dans la première :

$$\Delta E_m + \Delta U = W + \left(T_0 \Delta S - T_0 S_c - \sum_i \frac{T_0 Q_i}{T_i} \right) + \sum_i Q_i, \quad (8)$$

d'où :

$$W = \underbrace{\Delta(E_m + U - T_0 S) - \sum_i \left(1 - \frac{T_0}{T_i} \right) Q_i}_{W_{\text{rév}}} + T_0 S_c. \quad (9)$$

(On voit que les transferts thermiques Q_i sont naturellement affectés du rendement de Carnot $1 - T_0/T_i$, car en effet on ne peut pas produire davantage de travail que $(1 - T_0/T_i)Q_i$ si la source la plus froide est l'environnement à T_0 .) L'interprétation est la même que dans le "cas simple" du §1.1 : pour une transformation donnée (mêmes états initial et final, ainsi que mêmes transferts thermiques Q_i reçus depuis les sources externes autres que l'atmosphère²) on a encore :

$$\boxed{W = W_{\text{rév}} + T_0 S_c} \quad \text{ou} \quad \boxed{\tilde{W} = \tilde{W}_{\text{rév}} - T_0 S_c}. \quad (10)$$

Mêmes conclusions : la création d'entropie augmente le travail à fournir ou diminue le travail produit d'un terme $T_0 S_c$. Soulignons que la démonstration est très générale et n'exclut pas par exemple une composition variable du système.

- **Cas des machines cycliques :** le point ci-dessus s'applique identiquement, avec pour une machine ditherme $\sum_i Q_i = Q_1$ (source chaude ou froide). On retrouve alors l'expression des rendements et efficacités usuels. Cette approche un peu formelle n'est pas forcément appropriée auprès d'étudiants de L1/L2. On pourra plutôt leur présenter les expressions suivantes, démontrées de façon tout à fait classique³ :

$$\eta_{\text{moteur}} = 1 - \underbrace{\frac{T_f}{T_c}}_{=\eta_{\text{rév}}} - \underbrace{\frac{T_f}{Q_c} S_c}_{>0}, \quad e_{\text{frigo}} = \frac{T_f}{T_c - T_f + \underbrace{T_f T_c S_c / Q_f}_{>0}}, \quad e_{\text{PAC}} = \frac{T_c}{T_c - T_f + \underbrace{T_f T_c S_c / |Q_c|}_{>0}}, \quad (11)$$

2. Cette condition est nécessaire si on veut comparer des rendements ou efficacités. Par exemple le travail produit par un cycle moteur peut être comparé à un autre cycle pour une quantité de chaleur fixée extraite à la source chaude.

3. Appliquer les deux principes au système complet (à l'exclusion de ses sources) sur un cycle : $0 = W + Q_f + Q_c$ et $0 = \frac{Q_f}{T_f} + \frac{Q_c}{T_c} + S_c$, puis isoler le rapport adéquat.

où l'indice c se réfère à la source chaude et f à la source froide, et où S_c est l'entropie créée sur un cycle. L'équivalence entre baisse de rendement ou d'efficacité (donc dégradation de l'énergie) et création d'entropie est alors évident, puisque dans chaque cas η ou e décroît si S_c croît, ce qui prouve bien notre point dans ces cas certes particuliers mais très importants. Les expressions (11) peuvent être commentées en ce sens auprès des étudiants.

- **Cas des systèmes ouverts en écoulement** : cette catégorie importante en pratique (turbines, tuyères, pompes, systèmes réfrigérants...) impose d'utiliser les deux principes en version ouverte. Le travail devient ici le travail massique indiqué w_i , ou utile, et on aboutit exactement aux mêmes conclusions⁴ :

$$w_{i,\text{à fournir}} = w_{i,\text{rév,à fournir}} + T_0 s_c \quad \text{et} \quad w_{i,\text{produit}} = w_{i,\text{rév,produit}} - T_0 s_c. \quad (12)$$

- **Transformation adiabatique.** Si $Q_0 = 0$ alors les manipulations qui mènent à l'équation (9) sont certes toujours formellement valables, mais T_0 n'a plus aucun sens et les écritures du type $W = W_{\text{rév}} + T_0 S_c$ perdent leur signification. Il faut en fait raisonner au cas par cas. Nous verrons (§II.1, II.3, II.5) que les relations obtenues sont du même type, avec T_0 tantôt remplacé par la température la plus basse du système, tantôt par une intégrale de T sur l'évolution. Les conclusions sont aussi du même type.

1.3 Notion d'énergie dissipée ou dégradée

L'énergie est conservée (1^{er} principe). Elle peut être disponible sous différentes formes : énergie cinétique, potentielle ou interne (les termes en Δ du 1^{er} principe), et elle peut être transférée (par exemple d'une forme à l'autre) via un travail ou de la chaleur. Le second principe limite toutefois les transformations possibles et fait apparaître la notion de dissipation ou de dégradation de l'énergie, car certaines formes d'énergie ne sont plus entièrement exploitables sous forme de travail.

Par exemple un transfert thermique, depuis une zone chaude vers l'atmosphère, résulte en un stockage de l'énergie sous une forme où elle ne pourra plus produire un travail (l'atmosphère étant la zone gratuite disponible la plus froide). Cette énergie ne peut plus être exploitée, elle est dissipée ; de l'entropie est créée.

De manière générale si un processus produit un travail \tilde{W} inférieur au travail maximal récupérable, alors réaliser le processus inverse nécessitera davantage de travail que celui produit au cours du processus aller : de l'énergie a été "perdue", ou plutôt dissipée (typiquement dans l'environnement sous forme thermique à T_0). Nous en dirons davantage mathématiquement dans le second article. Retenons simplement le vocabulaire de dégradation ou de dissipation de l'énergie, qui peut être utilement introduit auprès des étudiants pour mieux faire sentir le rôle de l'entropie :

On parle de **dissipation** ou de **dégradation** de l'énergie lorsque l'énergie passe d'une forme où elle peut produire un travail, à une forme où cette capacité est moindre.

La dégradation de l'énergie est directement équivalente à la non réversibilité et donc à la création d'entropie lors de la transformation. C'est tout l'intérêt du calcul de l'entropie créée.

4. La démonstration utilise les versions en écoulement, $\Delta e_c + \Delta h + \Delta e_p = w_i + q_0 + \sum_i q_i$ et $\Delta s = \frac{q_0}{T_0} + \sum_i \frac{q_i}{T_i} + s_c$, et est ensuite identique à celle pour les systèmes fermés. Les grandeurs en minuscule sont massiques.

II Exemples utilisables avec les étudiants

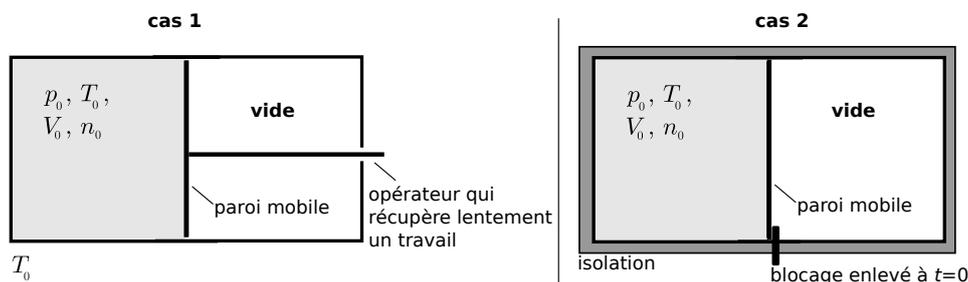
La partie précédente montre la généralité du lien entre création d'entropie et travail gâché, mais elle a le désavantage d'être trop formelle pour des étudiants de L1/L2. Nous n'allons donc pas l'utiliser ici. Nous proposons plutôt une série d'exemples qui sont pour la plupart des exercices très classiques, en ajoutant à chaque fois un calcul facile qui souligne que $T_0 S_c = W_{\text{dégradé}}$.

L'intérêt est donc, à moindre frais par rapport à la version usuelle de l'exercice, de donner un sens aux calculs d'entropie créée et de montrer que cette grandeur est importante quand il s'agit d'optimiser un processus.

II.1 Détente dans un système fermé

Comparons une détente isotherme réversible et une détente irréversible de type Joule–Gay–Lussac.

Un compartiment est rempli de gaz à la pression p_0 , il est séparé du vide par une paroi mobile initialement bloquée par une cale. On utilise le modèle du gaz parfait.



- Cas 1, réversible : le travail est récupéré.

On connecte une tige au piston, tige qui permet donc de récupérer un travail via un dispositif externe (elle peut entraîner une génératrice électrique, élever une masse...). Ce ne sont ni des frottements ni un impact qui arrêtent la paroi, mais la force F exercée sur la tige par le dispositif externe. Cette force est choisie de sorte à assurer un mouvement très lent : à tout instant $F = p\Sigma$ où p est la pression du gaz et Σ la section du piston. Une façon équivalente de le dire est d'introduire une pression externe $p_{\text{ext}} = F/\Sigma$ telle qu'à tout instant $p_{\text{ext}} = p$. La transformation est ainsi assez lente pour être *isotherme* et *réversible*. Le travail produit par le système {gaz+enceinte+paroi mobile} est :

$$\tilde{W}_{\text{produit}} = -W = \int_{=p=p_0 V_0/V}^{p_{\text{ext}}} dV = \int p_0 V_0 dV/V, \text{ donc } \boxed{\tilde{W}_{\text{produit}} = p_0 V_0 \ln \frac{V_f}{V_0}}. \quad (13)$$

- Cas 2, irréversible : aucun travail n'est récupéré.

Cette fois on enlève la cale et on laisse la détente s'effectuer sans rien faire. On suppose la détente adiabatique. Pour le système {gaz+enceinte+paroi mobile} on a $C_V \Delta T = \Delta U = W + Q = 0$, donc la température finale est $T_f = T_0$; et $S_c = \Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_0}$, soit encore

$$\boxed{T_0 S_c = p_0 V_0 \ln \frac{V_f}{V_0}}. \quad (14)$$

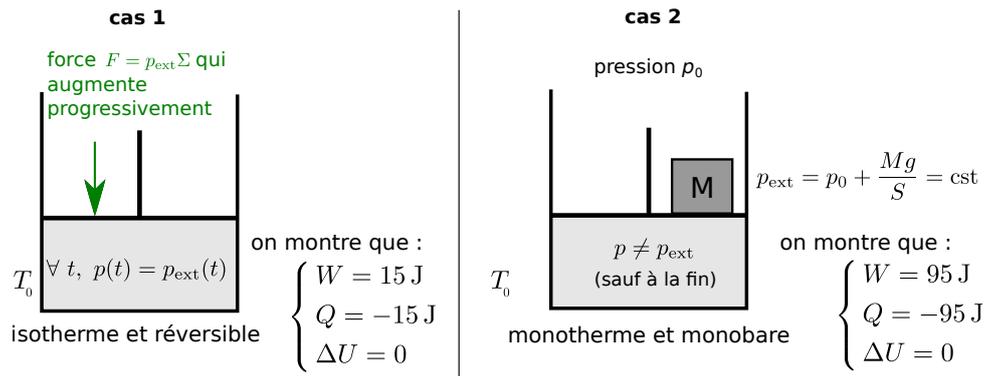
Discussion : on constate que $\boxed{W_{\text{produit,rév}} = T_0 S_{c,\text{non rév}}}$.

Dans le second cas on comprend que le piston se met en mouvement puis s'écrase sur le côté du compartiment, donc le gradient de pression – temporairement converti en énergie cinétique – n'a pas été exploité. Il y a donc dégradation de l'énergie et création concomitante d'entropie. T_0 multiplié par l'entropie créée donne exactement le travail qui aurait pu être récupéré en exploitant le gradient de pression initial. Ceci souligne qu'il faut minimiser S_c .⁵

5. Deux remarques indépendantes :

II.2 Compression dans un système fermé

On compare ici une compression réversible isotherme et une compression monobare monotherme (donc non réversible), qui connectent les mêmes états initiaux et finaux.



Soit un gaz modélisé parfait dans un cylindre fermé par un piston, $T_0 = \text{cst}$ la température du milieu extérieur et p_0 sa pression qui est aussi la pression initiale. Les démonstrations sont en annexe III.1.

► Cas 1 : optimal (réversible).

On agit progressivement sur le piston pour qu'il soit toujours à l'équilibre thermique et mécanique avec l'extérieur, sans frottements. La compression est isotherme et réversible.

On montre que pour $V_0 = 50 \text{ cm}^3$, $p_0 = 1 \text{ bar}$, $V_f = V_0/20$ (typique d'un cylindre de voiture), il faut fournir un travail $W = 15 \text{ J}$ pour réaliser la compression, et qu'un transfert thermique $-Q = 15 \text{ J}$ est cédé au milieu extérieur. Notons bien que ce transfert vers le milieu ambiant à T_0 se fait à partir d'un gaz qui est aussi à T_0 : il n'y a pas de différence de température, donc pas de dégradation d'énergie. L'entropie créée est nulle.

► Cas 2 : non réversible.

La compression est effectuée en plaçant d'un seul coup une masse M sur le piston, choisie pour mener au même volume final que dans le cas 1. La compression est monobare et monotherme. Les grandeurs internes du gaz n'ont pas à être uniformes, ni même définies.

Cette fois il faut fournir $W = 95 \text{ J}$, et le transfert thermique cédé au milieu ambiant est $-Q = 95 \text{ J}$. On montre que $T_0 S_c = 80 \text{ J}$.

Le gradient de pression qui est "relaxé" sans être entièrement exploité est la différence initiale entre $p_{\text{ext}} = p_0 + Mg/S$ et la pression du gaz, d'où la création d'entropie.

Discussion : il a fallu plus de travail pour arriver au même résultat, avec la relation

$$W_{\text{supplémentaire}} = T_0 S_{c, \text{cas2}} \quad (15)$$

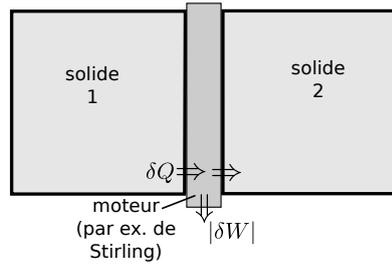
Dans le cas 2 il y a donc dégradation d'une partie de l'énergie fournie. Où ? En fait, il est nécessaire de dire qu'il y a des **frottements** pour que le piston finisse par s'arrêter, car sinon il oscille indéfiniment (cf second article, §III.6). Ces frottements peuvent être des frottements solides entre le piston et le cylindre, ou des frottements visqueux liés à l'action du gaz sur le piston, ou un freinage lié à une succession de surpressions/dépressions engendrées par le déplacement rapide du piston dans un sens et l'autre, *peu importe* (notre raisonnement n'en dépend pas). Leur effet est de convertir une partie du travail mécanique en énergie interne, donc d'élever localement la température des parois, qui retournent à la température ambiante par un transfert thermique. Cette énergie aurait pu être mieux exploitée, il s'agit bien d'une dégradation de l'énergie. (Nous reviendrons sur les frottements dans le second article (§II.4 et §III.6) en liant leur travail à S_c .)

– Concernant le cas 1, la détente n'a lieu que s'il y a un léger déséquilibre $p_{\text{ext}} = p - \varepsilon$ ($\varepsilon > 0$), et on peut montrer que la création d'entropie est, en notant T_0 la température externe et en négligeant toute création dues à des inhomogénéités de température, $T_0 S_c = \varepsilon(V_f - V_0)$, rendue aussi petite que voulue en jouant sur ε (cf second article pour cet aspect). Ce point s'applique identiquement s'il s'agit d'une compression, avec $p_{\text{ext}} = p + \varepsilon$.

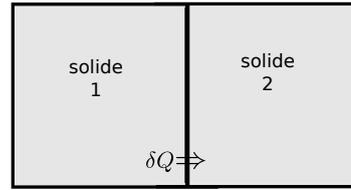
– Concernant le cas 2, son résultat est identique si on rend la détente très lente en utilisant une infinité de cales qu'on enlève les unes après les autres : à chaque fois le déplacement du piston n'est pas exploité mais dissipé par le choc sur la cale suivante. Les calculs sont les mêmes puisqu'on a des grandeurs d'état et car $W = Q = 0$ dans tous les cas.

II.3 Transfert thermique entre deux solides

Cas 1 : transfert thermique exploité



Cas 2 : transfert thermique direct



Prenons un solide à la température T_1 en contact avec un autre à la température T_2 ($T_1 > T_2$), l'ensemble étant isolé.

- Cas 1 : on “branche” un moteur réversible de Carnot entre les deux sources, dont le rendement est $\eta = 1 - T_2/T_1$. On peut donc en extraire un travail $|\delta W| = \delta Q(1 - T_2/T_1)$, avec δQ la chaleur extraite de la source chaude. On effectue donc le transfert thermique de façon réversible et optimale, il n'y a pas de dégradation de l'énergie.

Utiliser le travail récupéré pour faire tourner une pompe à chaleur réversible peut permettre de revenir à la situation initiale sans dépense supplémentaire.

- Cas 2 : on laisse le transfert s'effectuer sans rien faire, il y a création d'une entropie $T_2 \delta S_c = \delta Q(1 - T_2/T_1)$ (cf annexe III.2).

On a donc encore une fois :

$$T_2 \delta S_{c, \text{non rév}} = |\delta W|_{\text{récupérable si réversible}} \quad (16)$$

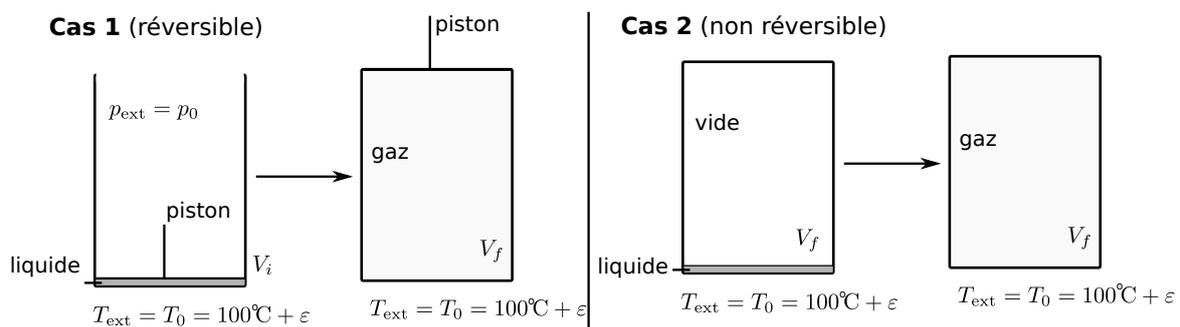
(Ici l'ensemble est supposé isolé et donc ce n'est pas l'atmosphère qui joue le rôle de “puits”, mais la zone la plus froide du système (à T_2)).

Discussion : la présence d'une différence de température entraîne nécessairement un transfert thermique Q de la zone chaude vers la zone froide. Si ce transfert est direct, c'est une perte d'énergie récupérable car le gradient aurait pu être exploité pour faire tourner un moteur et récupérer un travail. Il y a dégradation de l'énergie, création d'entropie, baisse de rendement.

Les chaudières à gaz dites à “cogénération” (ou à “micro-cogénération” pour de l'habitat individuel) exploitent précisément ceci : les transferts thermiques excédentaires ne se font pas directement vers l'atmosphère, mais servent en partie à actionner un moteur de type Stirling. C'est plus généralement le principe de la cogénération ou de la régénération dans les installations industrielles : ne pas laisser se refroidir un fluide chaud sans exploiter son énergie thermique.

II.4 Changement d'état

On envisage une vaporisation totale de deux façons, qui partent du même état initial et vont au même état final. La détente du fluide qui se vaporise peut permettre de récupérer un travail.



► Cas 1, réversible.

Une masse d'eau liquide est contenue dans un récipient fermé par un piston à $T = 100^\circ\text{C}$ sous une pression $p_0 = 1,0$ bar. Le volume initial est tel que l'eau liquide occupe tout l'espace. L'ensemble est placé dans un thermostat à $T_0 = 100^\circ\text{C} + \varepsilon$ avec $\varepsilon > 0$ négligeable. On laisse le piston libre de se déplacer et on néglige tout frottement. On constate que l'eau se vaporise progressivement, ce qui entraîne une augmentation du volume et un déplacement lent du piston, suffisamment lent pour avoir équilibre thermique et mécanique à tout instant : le changement d'état est isobare à p_0 et isotherme à T_0 avec $p_0 = p_{\text{sat}}(T_0)$. Il est donc réversible (réversibilité mécanique $p = p_{\text{ext}}$, thermique $T = T_{\text{ext}}$, chimique $p = p_{\text{sat}}(T)$, cf second article §II.3). On bloque le piston dès que la vaporisation de l'eau est complète.

Le mouvement du piston permet de récupérer un travail $|W|_{\text{récupéré, cas 1 (rév)}}$.

► Cas 2, irréversible.

On place directement l'eau liquide, prise à $T = 100^\circ\text{C}$, dans un récipient thermostaté à 100°C initialement vide, supposé indéformable, et de volume V_f identique au volume final atteint dans l'expérience 1. L'eau s'y vaporise très rapidement.

Aucun travail n'est récupéré (enceinte indéformable), alors qu'il y avait initialement un fort gradient de pression entre le fluide et l'enceinte vide. Cette détente est irréversible.

Il s'agit là d'un exercice classique en L1/L2 : demander dans chaque cas le calcul du travail et du transfert thermique, les variations ΔU , ΔS , etc. Nous ne répétons pas les calculs (annexe III.3). Ils mènent sans surprise à :

$$(T_0 S_{\text{créée}})_{\text{cas 2 non rév}} = |W|_{\text{récupéré, cas 1 (rév)}}, \quad (17)$$

ce qui montre encore que la création d'entropie est synonyme de travail non récupéré.

II.5 Détente ou compression dans un écoulement

Comparaison de détentes : détendeur, turbine, tuyère

Considérons une détente dans un système ouvert en écoulement. Une chute de pression peut permettre de mettre en mouvement des parties mobiles et donc de produire un travail (ou une énergie cinétique macroscopique du fluide). Si rien n'est fait pour extraire ce travail du système, et qu'en sortie le fluide a une capacité moindre de produire un travail (sa pression et sa température ont chuté), c'est qu'il y a eu dégradation de l'énergie initialement disponible. Une fraction est devenue non récupérable sous forme de travail ou d'énergie mécanique.

Cet exemple est exploré dans le second article (§III.2), avec trois cas : un détendeur sans parties mobiles (entropie créée maximale et aucune récupération de travail), une turbine (récupération de travail) et une tuyère (récupération d'énergie cinétique). Dans les deux derniers cas le travail ou l'énergie cinétique récupéré est diminué de $\int T \delta s_c$, est donc maximal si $S_c = 0$, et le lien est encore du même type.

Dans les installations industrielles il arrive, lorsque ceci est économiquement rentable, d'effectuer la détente d'un gaz non pas via un détendeur mais via une turbine, afin d'exploiter le gradient de pression pour produire de l'électricité. On ne le fait pas pour les liquides car le travail produit est trop faible et le turbinage non rentable économiquement.

Rendement isentropique d'un compresseur ou d'une turbine

Concentrons nous maintenant sur un cas au programme de certaines filières de seconde année de CPGE : la notion de rendement isentropique d'un compresseur ou d'une turbine. L'idée du programme est d'illustrer le lien entre création d'entropie et rendement énergétique à l'aide du diagramme pression - enthalpie massique. On considère des évolutions adiabatiques sans variation notable d'énergie cinétique

ou potentielle. Rappelons alors que dans ce diagramme le travail massique indiqué (ou utile) reçu par la machine est donné par la longueur de la projection sur l'axe des abscisses, puisque le premier principe indique que $w_i = \Delta h$.

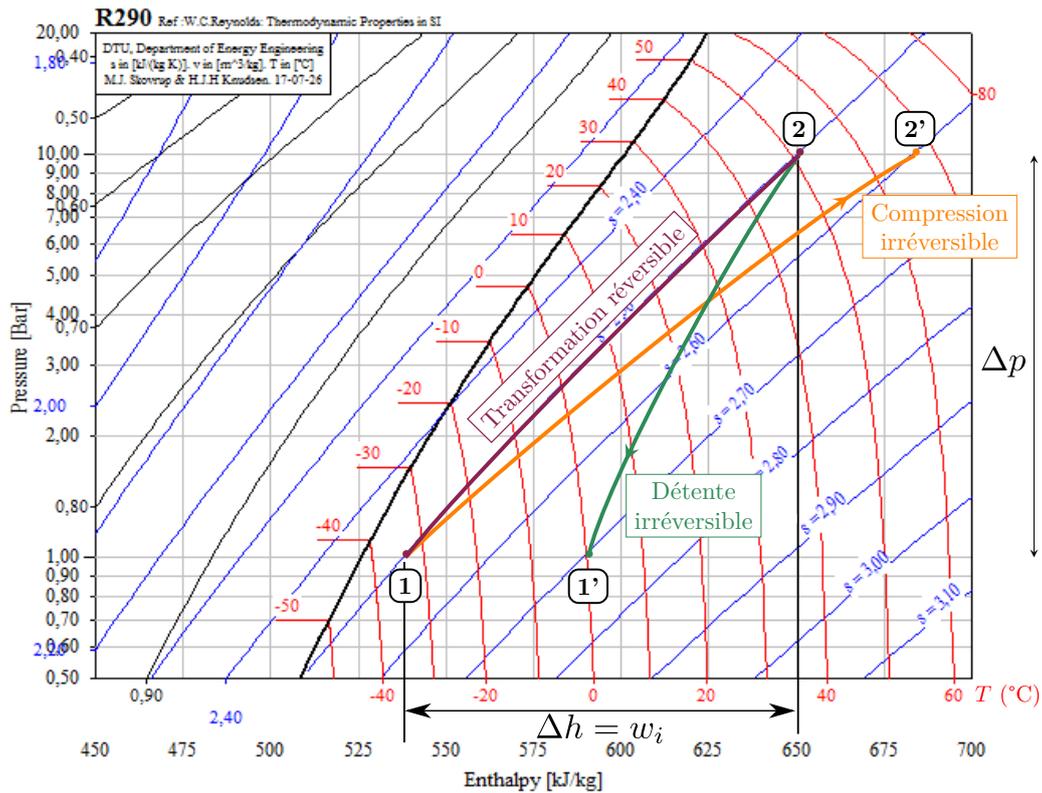


Figure : exemple de diagramme p - h et d'évolution adiabatique réversible ($1 \leftrightarrow 2$) ou non.

Concentrons nous sur le cas d'une compression adiabatique (cf figure). Le cahier des charges du compresseur impose une certaine différence de pression Δp fixée.

- L'évolution réversible est aussi isentropique car $\Delta s = s_c = 0$, elle suit donc une ligne iso- s du diagramme (trajet $1 \rightarrow 2$).
- Une évolution irréversible est telle que $\Delta s = s_c > 0$, donc son tracé s'écarte de l'isentrope en allant vers les entropies massiques croissantes (trajet $1 \rightarrow 2'$).

On constate bien que le travail massique w_i à fournir au compresseur, donné par la longueur de la projection du trajet sur l'axe des abscisses, est plus important pour le cas irréversible, et ceci d'autant plus qu'on termine sur une isentrope éloignée de celle de départ. On a donc une illustration graphique du fait que les irréversibilités ont un impact sur le rendement des processus. Ici l'énergie fournie en sus de celle nécessaire dans le cas réversible reste au sein du fluide (car adiabatique) et augmente inutilement sa température, ce qui rend sa compression plus coûteuse (par exemple pour un gaz parfait le travail à fournir est $w_i = \Delta h = c_p \Delta T$ qui augmente avec ΔT).

Le même raisonnement peut être mené pour une turbine : la détente adiabatique irréversible (trajet $2 \rightarrow 1'$) produit moins de travail que la détente adiabatique réversible (trajet $2 \rightarrow 1$), et d'autant moins qu'elle produit de l'entropie en s'éloignant de la courbe iso- s de départ. Les irréversibilités dissipent de l'énergie et font qu'en sortie le fluide est inutilement plus chaud, ce qui fait qu'il emporte sous forme d'énergie interne une énergie qui aurait pu être convertie en travail. Cette dernière phrase vaut aussi dans la limite où aucun travail n'est produit (cas du détendeur, $\Delta h = w_i + q = 0$ donc trajet vertical).

II.6 Effet Joule

On considère un système auquel on fournit un travail électrique $W_{\text{elec}} = U_{\text{elec}} \times I \times \Delta t$.

- Cas optimal (réversible) : un moteur électrique fonctionnant sur les principes de l'induction peut en théorie convertir 100% de ce travail électrique en travail mécanique.
- Cas avec dégradation maximale : une résistance R placée dans un milieu de température T_0 , en régime stationnaire, est responsable d'une création d'entropie qui vérifie⁶

$$T_0 S_c = W_{\text{élec.}} \quad (18)$$

Discussion : dans le cas 2, le travail électrique reçu est un travail dégradé, qui aurait pu être récupéré sous forme de travail mécanique (cas 1), mais qui a été entièrement perdu car l'énergie a été transférée à l'atmosphère sous forme thermique (donc non récupérable). On a encore la relation $T_0 S_c = W_{\text{dégradé.}}$

II.7 Réaction chimique et pile

Notre démonstration générale de la partie I.2 n'exclut pas ce cas et les relations (10) entre travail dégradé et entropie créée sont toujours valables. Mais comment récupérer un travail ?

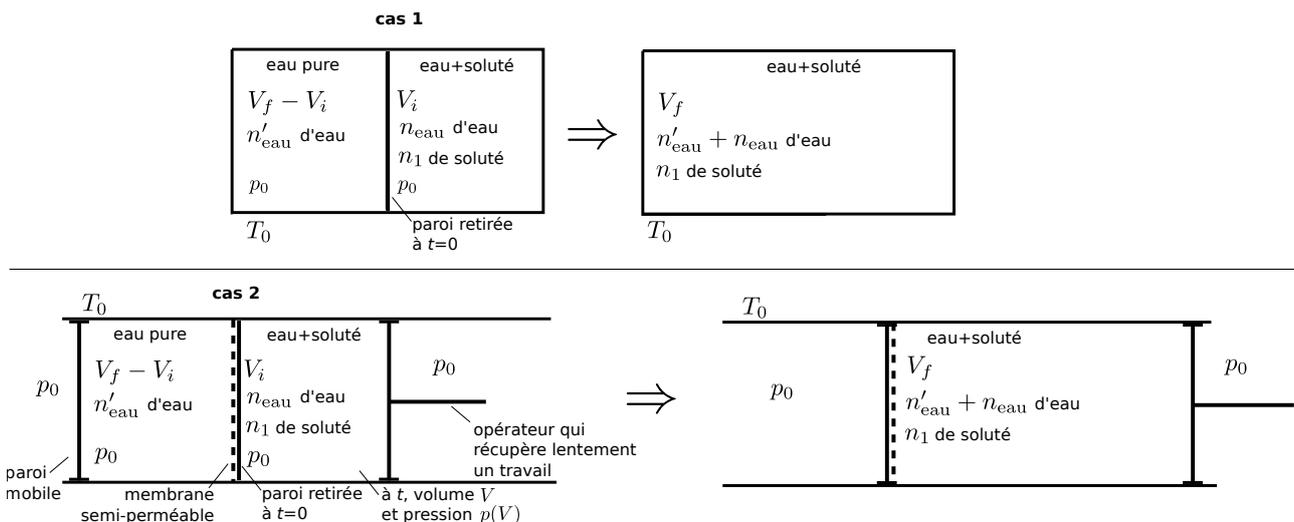
Pour une réaction chimique d'oxydoréduction il est possible d'utiliser une pile, qui produit un travail électrique. La récupération est maximale dans le cas réversible, et toute entropie créée diminue cette récupération en accord avec les relations (10). Ceci est exploré plus en détails dans le second article.

II.8 Mélange et osmose

Là encore, la démonstration de la partie I.2 et les relations (10) sont valables dans le cas d'un mélange (par exemple mélange d'eau pure et d'eau salée, diffusion d'un colorant). Pour récupérer un travail on peut envisager d'exploiter un phénomène d'osmose où la surpression osmotique provoque le déplacement d'un piston.

Illustrons ceci avec une dilution effectuée de deux façons différentes : d'abord irréversible, puis réversible.

On considère initialement un volume V_i de solution aqueuse qui contient une quantité de matière n_1 d'un soluté. On dilue cette solution en y ajoutant de l'eau pure, pour porter le volume final à V_f . On se place dans le cadre des solutions idéales et très diluées. L'ensemble peut échanger thermiquement avec l'atmosphère à T_0 . Les températures et pressions sont uniformes.



- Cas 1 : irréversible.

On retire la paroi qui sépare les deux compartiments : il y a mélange (on peut aussi voir ceci comme une diffusion du soluté, qui d'ailleurs peut être un colorant). L'évolution est évidemment

6. Pour le voir, considérer le système {résistance}, dont la surface est à la température T_0 (température partout uniforme par hypothèse), et écrire $0 = \Delta U = W_{\text{élec reçu}} + Q$ et $0 = \Delta S = \frac{Q}{T_0} + S_c$.

irréversible, et on montre (annexe III.4) que la création d'entropie est :

$$S_c = n_1 R \ln \frac{V_f}{V_i}. \quad (19)$$

► Cas 2 : réversible.

On procède maintenant en plaçant une membrane perméable au solvant mais pas au soluté entre les deux compartiments. De plus, les compartiments sont maintenant fermés par un piston qui peut coulisser librement sans frottements.

À l'instant initial on retire la paroi qui sépare les compartiments, ne laissant que la membrane. Le phénomène d'osmose fait que du solvant pur va passer dans le compartiment qui contient le soluté (afin de le diluer et d'augmenter l'entropie totale, et de tendre vers l'égalité des potentiels chimiques de part et d'autre). Le mouvement du piston de droite est mécaniquement causé par une surpression du côté du compartiment {eau+soluté} :

$$p(V) = p_0 + \underbrace{p_{\text{osm}}}_{>0}. \quad (20)$$

La pression osmotique est obtenue en imposant l'égalité des potentiels chimiques de part et d'autre de la membrane, et dans le cadre des solutions idéales avec $n_1 \ll n_{\text{eau}}$, on a l'expression [4, §21] :

$$p(V) = p_0 + \frac{n_1 R T_0}{V}. \quad (21)$$

Il y a donc dilution de la solution côté droit. Le piston se déplace vers la droite, a priori indéfiniment car l'égalité des pressions impose $V = +\infty$, mais ici il s'arrête lors de l'épuisement de la réserve de gauche (donc quand $V = V_f$).

Le mouvement du piston permet de récupérer un travail qui s'écrit, dans l'hypothèse d'un mouvement assez lent :

$$\begin{aligned} \tilde{W}_{\text{récupéré}} &= \int_i^f (p(V) - p_0) dV \\ &= \int_i^f \frac{n_1 R T_0}{V} dV \end{aligned} \quad (22)$$

$$\tilde{W}_{\text{récupéré}} = n_1 R T_0 \ln \frac{V_f}{V_i}.$$

Discussion : dans le cas 1, le gradient de potentiel chimique n'a pas été exploité pour produire un travail alors qu'il aurait pu l'être, il y a donc eu dégradation de l'énergie. On retrouve encore une fois que le travail récupéré dans le cas réversible est T_0 fois l'entropie créée lors de la dilution irréversible. Ce travail récupéré est maximal⁷. Le travail récupéré est précisément celui qu'il faut fournir, partant de l'état final, pour pousser sur le piston et annuler la dilution avec le phénomène d'osmose inverse.

On peut penser aux rivières qui se jettent dans les mers et les océans salés, créant ainsi continuellement de l'entropie. En extraire un travail est possible en exploitant le phénomène d'osmose et ceci est un sujet actif de recherche, avec des installations test en Norvège ou aux Pays-Bas. Le principal obstacle est la conception de la membrane.

Conclusion

Quand de l'entropie est créée, c'est que de l'énergie est mal utilisée. Ce message résume une façon de donner un sens aux calculs parfois trop scolaires d'entropie créée. Les exemples de la partie II le font

7. Ceci prouve d'ailleurs que la dilution du cas 2 est bien réversible. En effet, la relation (4) indique que $W = \Delta(U - T_0 S) + T_0 S_c$. Or $W = -\tilde{W}_{\text{récupéré}} = -n_1 R T \ln \frac{V_f}{V_i}$, quant au terme $\Delta(U - T_0 S)$ c'est une variation de grandeurs d'état donc il est identique au cas 1 irréversible, où il valait $-n_1 R T \ln \frac{V_f}{V_i}$. Donc $S_c = 0$.

en constatant au cas par cas qu'une température multipliée par l'entropie créée donne le travail gâché, et illustrent que ceci ne nécessite pas de grands changements dans le déroulé habituel des exercices classiques.

III Annexe : démonstrations pour les exercices de la seconde partie _

III.1 Comparaison de deux compressions (réversible isotherme ; monobare monotherme)

Démonstration des applications numériques de la partie II.2. Dans les deux cas $\Delta E_c = 0$ (immobilité au départ et à l'arrivée), et $\Delta U = 0$ ($T_f = T_i$ et gaz parfait ou solide idéal).

► Cas optimal (réversible).

On raisonne sur le système {gaz+enceinte+piston}.

Le travail à fournir au système pour comprimer est

$$W = \int -p_{\text{ext}} dV \underset{\substack{\uparrow \\ \text{équ méca}}}{=} - \int p dV \underset{\substack{\uparrow \\ \text{G.P.}}}{=} - \int \frac{p_0 V_0}{V} dV = -p_0 V_0 \ln \frac{V_f}{V_0}. \quad (23)$$

Comme $\Delta U = 0$ on a $Q = \Delta U - W = -W$.

► Cas non réversible.

On raisonne sur le système {gaz+enceinte+piston+masse M }.

La compression est effectuée en plaçant d'un seul coup une masse M sur le piston, choisie pour mener au même volume final que dans le cas 1 (donc ⁸ $p_{\text{ext}} = p_0 + Mg/S = p_{f,\text{cas1}}$). La compression est monobare et monotherme. Les grandeurs internes du gaz n'ont pas à être uniformes, ni même définies.

On peut calculer le travail à fournir : $W = -\int_i^f p_{\text{ext}} dV = -p_{\text{ext}}(V_f - V_i)$, et dans le même exemple que ci-dessus il faut fournir $W = 95 \text{ J}$.

$\Delta U = 0$, donc le transfert thermique cédé au milieu ambiant est $-Q = 95 \text{ J}$. On peut évaluer $\Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_0}$ (gaz parfait) puis le terme

$$T_0 S_c = T_0 \Delta S - T_0 S_e = 80 \text{ J}. \quad (24)$$

Remarque : nous sommes passé par des applications numériques car les expressions générales ne sont pas forcément adaptées pour des étudiants. Voici un cheminement possible (qui revient peu ou prou à la démonstration générale du §I.1) :

$$\begin{aligned} S_{c,\text{cas2}} &= (\Delta S)_{\text{cas2}} - S_{e,\text{cas2}} \\ &= (\Delta S)_{\text{cas rév}} - S_{e,\text{cas2}} \quad (\text{car } S \text{ grandeur d'état}) \\ &= S_{e,\text{cas rév}} - S_{e,\text{cas2}} \quad (\text{car } S_{c,\text{cas rév}} = 0) \\ &= \frac{Q_{\text{cas rév}}}{T_0} - \frac{Q_{\text{cas2}}}{T_0} \quad (\text{la formule pour } S_e \text{ s'applique dans les deux cas}) \end{aligned}$$

$$\text{D'où : } T_0 S_{c,\text{cas2}} = Q_{\text{cas rév}} - Q$$

$$\boxed{\text{D'où : } T_0 S_{c,\text{cas2}} = W_{\text{cas2}} - W_{\text{cas rév}}} \quad (\text{car } \Delta U_{\text{cas rév}} = \Delta U_{\text{cas2}})$$

On voit ainsi explicitement que T_0 fois l'entropie créée donne le travail dégradé.

8. La pression p_{ext} tient compte de toutes les forces externes exercées sur la partie mobile : ici la résultante des forces de pression atmosphérique et l'attraction gravitationnelle terrestre (une façon équivalente de traiter cette dernière serait via une énergie potentielle, ce n'est pas le choix fait ici) ; en revanche p_{ext} ne tient pas compte des forces de frottements qui sont des actions internes au système.

III.2 Transfert thermique entre deux solides

Il s'agit de démontrer les relations de la partie II.3.

- Cas 2 : un transfert direct entre les deux solides mis en contact.

L'ensemble est isolé thermiquement. Les températures varient et on se place donc sur un transfert infinitésimal, où elles peuvent être considérées constantes. On note δQ le transfert thermique du solide 1 vers le solide 2.

On suppose de plus que la seule cause d'irréversibilité est le transfert thermique : en particulier la pression est la même partout (dans le cas contraire un terme supplémentaire viendrait s'ajouter à δS_c).

Le premier principe et la première identité appliqués au système {solide 2} donnent :

$$\delta Q - p_{\text{ext}}dV_2 = dU_2 = T_2dS_2 - p_2dV_2,$$

soit compte tenu de l'uniformité de la pression : $dS_2 = \frac{\delta Q}{T_2}$.

De même pour le système {solide 1}, on obtient $dS_1 = \frac{-\delta Q}{T_1}$.

Appliquons enfin le second principe au système complet : $dS_1 + dS_2 = \delta S_c$ (car pas d'échange avec l'extérieur). On arrive donc à

$$T_2\delta S_c = T_2 \left(\frac{\delta Q}{T_2} - \frac{\delta Q}{T_1} \right) = \delta Q \left(1 - \frac{T_2}{T_1} \right). \quad (25)$$

III.3 Changement d'état

Il s'agit de démontrer les relations de la partie II.4. On prend $\varepsilon = 0$ pour tous les calculs.

- Cas 1 réversible :

La transformation est assez lente pour être isotherme à T_0 et isobare à p_0 . On a donc réversibilité mécanique et thermique. De plus $\forall t, p = p_{\text{sat}}(T)$, ce qui assure la réversibilité chimique. Elle est donc réversible. (Autre façon de le voir : on peut à tout moment inverser le sens de la transformation en changeant la température extérieure à $T_{\text{ext}} = 100^\circ\text{C} - \varepsilon$, ce qui est une modification infinitésimale.)

Si on se donne une masse d'eau, par exemple $m = 1 \text{ kg}$, on peut en déduire les volumes initiaux et finaux : $V_i = 1,0 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ et $V_f = m \times v_g(100^\circ\text{C}) = 1,67 \text{ m}^3$.

Considérons le système {eau+enceinte+piston}, et voyons ce que l'on peut écrire :

- Changement d'état isotherme, donc $\Delta H = m\Delta h_{\text{vap}} = 2,25 \text{ MJ}$.
- 1^{er} principe version H : $\Delta H = Q_{\text{reçu}}$, d'où $Q_{\text{reçu}} = 2,25 \text{ MJ}$.
- Monobare donc le travail reçu par le système est

$$W = - \int_i^f p_{\text{ext}}dV = -p_0 \int_i^f dV = -p_0(V_f - V_i) = -10^5(1,67 - 0,001) = -0,167 \text{ MJ}.$$

- 1^{er} principe : $\Delta U = W + Q = 2,083 \text{ MJ}$
- Entropie échangée : $S_e = \frac{Q_{\text{reçu}}}{T_0} = \frac{m\Delta h_{\text{vap}}}{T_0} = 6,03 \text{ kJ/K}$.
- Réversible donc $S_c = 0$ et donc $\Delta S = S_e + S_c = 6,03 \text{ kJ/K}$.

9. Le second principe appliqué au {solide 2} donne $dS_2 = \delta S_{c,2} + \delta Q/T_{\text{frontière}}$, et avec notre modélisation on ne peut rien dire de $T_{\text{frontière}}$. Pour poursuivre dans cette voie il faut spécifier précisément où est la frontière. C'est possible mais nous n'en avons pas besoin dans la suite.

► Cas 2 irréversible :

La transformation est isochore, ni isobare ni isotherme (mais monotherme).

Dans l'état final le volume massique $v_f = V_f/m$ est le même qu'en 1, tout comme la température, et on est sur la courbe de rosée. Ces trois informations impliquent qu'on est dans le même état final qu'en 1 (à visualiser par exemple dans un diagramme de Clapeyron). La pression est donc aussi p_0 .

On considère le système {eau+enceinte}.

- Le point précédent implique que les variations ΔU , ΔH , ΔS ont les mêmes valeurs numériques qu'en 1.
- $W = 0$ car isochore, d'où $Q = \Delta U - W = 2,083 \text{ MJ}$, puis $S_e = \frac{Q}{T_0} = 5,58 \text{ kJ/K}$.
- ΔS donné par 1, donc $\Delta S = \frac{Q_{\text{cas rév q1}}}{T_0} = 6,03 \text{ kJ/K}$.
- Finalement : $S_c = \Delta S - S_e = 448 \text{ J/K}$.

On a effectivement $(T_0 S_{\text{créée}})_{\text{expérience 2}} = 1,67 \times 10^5 \text{ J} = |W|_{\text{expérience 1}}$.

Remarque : on peut aussi effectuer une démonstration générale identique à celle du §III.1, mais moins adaptée pour les étudiants.

Remarque : le paramètre $\varepsilon > 0$ du texte principal est simplement là pour suggérer qu'il faut que le thermostat dépasse légèrement 100°C pour qu'il se produise quelque chose. On peut montrer que dans le cas 1, si $\varepsilon \neq 0$, alors à l'ordre 1 $S_c \propto \varepsilon$. Ainsi il est nécessaire d'avoir une différence de température pour provoquer la transformation, et cette différence induit une création d'entropie. Ici on peut toutefois choisir expérimentalement ε aussi petit que voulu et tendre vers la réversibilité (au prix d'une durée allongée). Nous en reparlerons dans le second article.

III.4 Osmose

Démonstration des relations de la partie II.8.

Entropie d'une solution diluée

On considère une solution aqueuse composée de n_{eau} moles d'eau et n_1 moles de soluté, de volume total V_{tot} . On cherche l'expression de son entropie en fonction de n_1 et V_{tot} .

On pose $n_{\text{tot}} = n_{\text{eau}} + n_1$. Dans le modèle de la solution idéale¹⁰, l'entropie de ce mélange est

$$S(T, p, n_1, n_{\text{eau}}) = n_{\text{eau}} S_{\text{eau}}(T, p) + n_1 S_1(T, p) - R n_1 \ln \frac{n_1}{n_{\text{tot}}} - R n_{\text{eau}} \ln \frac{n_{\text{eau}}}{n_{\text{tot}}}, \quad (26)$$

avec les deux premiers termes qui sont les entropies des constituants pris non mélangés. Dans l'hypothèse où $n_1 \ll n_{\text{tot}}$, $n_1 S_1 \ll n_{\text{eau}} S_{\text{eau}}$, le second logarithme est quasi-nul ($n_{\text{eau}}/n_{\text{tot}} \simeq 1$), et dans le premier logarithme $n_{\text{tot}} \simeq n_{\text{eau}} \simeq V_{\text{tot}}/V_m$ avec V_m le volume molaire de l'eau. Finalement on a :

$$S = n_{\text{eau}} S_{\text{eau}}(T, p) - R n_1 \ln \frac{n_1}{V_{\text{tot}}/V_m} \quad (27)$$

$$\boxed{S = n_{\text{eau}} S_{\text{eau}}(T, p) - R n_1 \ln(n_1 V_m) + R n_1 \ln V_{\text{tot}}.}$$

10. Solution idéale : additivité des volumes et des énergies internes, et formule (26) pour l'entropie de mélange. Cette dernière peut être obtenue à partir d'un raisonnement thermodynamique sur l'enthalpie libre, ou à partir d'un dénombrement et de la formule $S = k_B \ln \Omega$. Voir [4, §18.12].

Dilution irréversible

On part de la situation décrite dans la figure du paragraphe II.8, et on retire la séparation. C'est une dilution de la solution, d'un volume V_i à un volume V_f .

Les solutions et le mélange étant supposés idéaux, il y a additivité des énergies internes et donc l'énergie interne de l'ensemble de varie pas : $\Delta U = 0$. Il y a également additivité des volumes, et donc pas de variation de volume de l'ensemble : le travail est nul. Le premier principe indique donc que $Q = \Delta U - W = 0$.

La variation d'entropie de l'ensemble est :

$$\begin{aligned}\Delta S &= ((n_{\text{eau}} + n'_{\text{eau}})S_{\text{eau}}(T,p) - Rn_1 \ln(n_1 V_m) + Rn_1 \ln V_f) \\ &\quad - (n'_{\text{eau}}S_{\text{eau}}(T,p) + n_{\text{eau}}S_{\text{eau}}(T,p) - Rn_1 \ln(n_1 V_m) + Rn_1 \ln V_i) \\ &= n_1 R \ln \frac{V_f}{V_i}.\end{aligned}\tag{28}$$

L'entropie échangée étant $Q/T_0 = 0$, le second principe donne l'entropie créée :

$$S_c = n_1 R \ln \frac{V_f}{V_i}.\tag{29}$$

Références

- [1] O. Cleynen. Thermodynamique de l'ingénieur. Framabook, 2015.
- [2] R. Gamper. Second principe, aperçus nouveaux. Bull. Un. Phys., 462, 1962.
- [3] R. Gamper. Second principe, aperçus nouveaux (suite). Bull. Un. Phys., 463, 1962.
- [4] R. A. Huggins. Energy Storage (Fundamentals, Materials and Applications). Springer, 2016.
- [5] IFPEN. Les véhicules essence et diesel. Site web de l'IFP Énergies nouvelles, 2021.
- [6] A. Lallemand. Thermodynamique appliquée - Bilans entropiques et exergétiques. Techniques de l'Ingénieur, April 2005.
- [7] A. Lallemand. Thermodynamique appliquée - Deuxième principe. Entropie. Techniques de l'Ingénieur, January 2016.
- [8] P. Roux and J.-R. Seigne. L'énergie en mécanique et en thermodynamique. Bull. Un. Phys., 832 :491, 2001.
- [9] P. Roux and J.-R. Seigne. Notion de qualité de l'énergie. Bull. Un. Phys., 832 :509, 2001.
- [10] T. Takaishi, Numata A., Nakano R., and Sakaguchi K. Approach to High Efficiency Diesel and Gas Engines. Mitsubishi Heavy Industries, Ltd. Technical Review, 45, 2008.