

# Chapitre 22

## Second principe de la thermodynamique

### 1 Conservation vs. évolution

#### 1.1 Flèche du temps

Le premier principe est un principe de conservation : il affirme que sont autorisés les transformations thermodynamiques concourant à la conservation d'une fonction d'état  $U$  appelée énergie interne.

Ce principe n'interdit cependant pas certaines transformations jugées pourtant irréelles, comme par exemple un corps froid qui se refroidirait pour réchauffer un corps plus chaud, ou encore la transformation inverse de la détente de JGL. Spontanément, ces transformations ne se produisent pourtant pas.

Exemple : la compression monotherme du piston par une masse. On pourrait imaginer qu'une fois à l'équilibre, l'air réalise spontanément un transfert thermique vers le gaz du piston (l'air se refroidirait donc pour réchauffer le gaz dans le piston), qui se détendrait pour ramener le piston en position initiale en se refroidissant. Cette transformation vérifie le premier principe, mais n'est jamais observée.

Pour Clausius, il n'existe pas de processus thermodynamique dont le seul effet serait de réaliser un transfert thermique (positif) d'une source froide vers une source chaude.

#### 1.2 Distinguer $W$ et $Q$

Le premier principe implique que le travail ou le transfert thermique peuvent tous deux résulter en une modification de l'énergie interne.

Cependant, on a insisté sur le fait que ces deux modes ne sont pas semblables : le travail est un apport ordonné d'énergie, alors que le transfert thermique résulte de collisions aléatoires entre deux corps de températures différentes.

### 1.3 Énoncé du second principe

On donne de front les définitions correspondant aux transformations finies (resp. élémentaires) :

#### Second principe

À tout système thermodynamique est associé une fonction d'état extensive appelée entropie, notée  $S$ , telle que :

- L'entropie d'un système isolé ne peut qu'augmenter : au cours d'une transformation  $\Delta S \geq 0$  (resp.  $dS \geq 0$ ). À l'équilibre, l'entropie atteint un maximum.
- Lorsqu'un système n'est pas isolé, sa variation d'entropie s'écrit :

$$\Delta S = S_e + S_c$$

où  $S_e$  est l'entropie échangée et  $S_c$  l'entropie créée telle que  $S_c \geq 0$ .  
(resp.  $dS = \delta S_e + \delta S_c$  et  $\delta S_c \geq 0$ ).

#### Remarques :

- L'entropie s'exprime en J/K.
- contrairement à l'énergie interne (premier principe), l'entropie n'est pas une grandeur conservative. Il existe en plus du terme d'échange un terme de création d'entropie (mais pas de destruction).
- À nouveau, l'entropie est une fonction d'état dont on peut faire un bilan (c'est le sens du second principe) en calculant sa variation macroscopique ou élémentaire  $\Delta S/dS$ . Les transferts d'entropies ne sont en revanche pas des fonctions d'état, on ne peut pas "accumuler de l'entropie créée", elle sert uniquement à faire varier  $S$ . C'est un rôle similaire à celui de  $W$  et  $Q$  dans le premier principe, qui avaient cependant un nom différent de l'énergie interne...

### 1.4 Entropie créée et réversibilité

Considérons à présent la transformation réversible d'un système isolé. On a nécessairement  $\Delta S_{i \rightarrow f} \geq 0$  en vertu du second principe. Mais, la transformation étant réversible, on peut échanger le rôle du départ et de l'arrivée pour obtenir  $\Delta S_{f \rightarrow i} \geq 0$ . Comme nécessairement  $\Delta S_{i \rightarrow i} = 0$  (car  $S$  est une fonction d'état), on a alors  $\Delta S_{i \rightarrow f} = -\Delta S_{f \rightarrow i}$ , et ces deux quantités étant positives ou nulles, elles sont nécessairement nulles. D'où une définition plus quantitative d'une transformation réversible :

**Réversibilité**

Une transformation est réversible si l'entropie créée au cours de cette transformation est nulle :

$$\text{transformation réversible} \Leftrightarrow S_{cr} = 0$$

En pratique, les causes d'irréversibilités sont liées à l'existence, à l'échelle macroscopique :

- d'un gradient de température.
- d'un gradient de pression.
- d'un gradient de concentration.

**1.5 Calcul de  $S_e$** 

On admet la définition suivante, restreinte au cas d'un échange de transfert thermique avec un thermostat :

**Entropie échangée**

Pour un système  $S$  en contact avec un thermostat  $\mathcal{T}$  de température  $T_0$  réalisant avec celui-ci un transfert thermique  $Q_{\mathcal{T} \rightarrow S}$ , on a

$$S_e = \frac{Q_{\mathcal{T} \rightarrow S}}{T_0}$$

Recevoir un transfert thermique cause donc une augmentation de l'entropie, ce qui crée la dissymétrie entre apport d'énergie par travail ou par chaleur.

**2 Bilans entropiques****2.1 Postulat du chemin réversible**

On admet la propriété suivante :

**Chemin réversible**

Soit une transformation thermodynamique entre deux états d'équilibre. Il existe toujours une transformation réversible entre ces deux états.

On construira en TD/DM des exemples explicites dans le cas de la détente/compression monotherme/adiabatique du gaz, et du transfert thermique entre deux PC2I.

L'idée maîtresse est de rendre la transformation quasi-statique en la découpant en  $N$  étapes élémentaires (avec l'idée de prendre la limite  $N \rightarrow \infty$ ), et de montrer par le calcul que sur une étape élémentaire,  $S_c = o\left(\frac{1}{N}\right)$ .

## 2.2 Identités thermodynamiques

Considérons une transformation infinitésimale entre deux états d'équilibres voisins. On a alors, en écrivant les deux principes :

$$dU = \delta Q + \delta W \quad dS = \delta S_e + \delta S_c$$

Soit un chemin réversible entre ces deux états d'équilibres. La variation des fonctions d'état ne dépendant pas du chemin suivi, on a

$$dU = \delta Q_{rev} + \delta W_{rev} = \delta Q_{rev} - p dV \quad dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

car à tout instant  $p = p_{ext}$  et  $T = T_{ext}$  par équilibre avec l'extérieur<sup>1</sup>, et la réversibilité du chemin assure  $\delta S_c = 0$ . D'où :

$$dU = T dS - p dV$$

Or ce résultat est indépendant du chemin suivi car il ne concerne que des variations de fonctions d'état. On a donc

### Identité thermo n°1

$$dU = T dS - p dV$$

Comme  $H = U + pV$ , on déduit :

### Identité thermo n°2

$$dH = T dS + V dp$$

Remarque :  $U$  étant une fonction d'état, sa différentielle est exacte, et on a donc :

$$T = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_V \quad p = - \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_S$$

On prend parfois ces identités comme définitions<sup>2</sup> des *température et pression thermodyna-*

1. En réalité, il s'agit toujours d'un quasi-équilibre, afin d'avoir quand même une évolution du système. En référence au paragraphe précédent, ce qui compte est que les différences température/pression soit des infiniment petits

2. dans notre présentation, on a préféré prendre comme postulat l'identité  $\delta S_e = \frac{\delta Q}{T}$ .

miques, et on montre ensuite que ces grandeurs se comportent de la même manière que les grandeurs température et pression usuelles.

## 2.3 Lien entre irréversibilité et sens des échanges thermiques

Direction du transfert thermique : on considère deux systèmes thermodynamiques  $S_1$  et  $S_2$  en contact, l'un à  $T_1$ , l'autre à  $T_2 > T_1$ . On suppose que seul est permis un transfert thermique entre eux.

On applique le premier principe à  $S_1 + S_2$ , qui donne par extensivité de l'énergie interne  $dU = dU_1 + dU_2 = 0$  car ce système est isolé de l'extérieur (adiabatique) et aucun travail n'est échangé. En appliquant le premier principe à chaque système, on a alors  $dU_1 = \delta Q_{2 \rightarrow 1}$  et  $dU_2 = \delta Q_{1 \rightarrow 2}$  qui montre que les transferts thermiques sont bien opposés.

On applique ensuite le second principe à  $S_1 + S_2$ . On a par extensivité :

$$dS = dS_1 + dS_2 = \frac{dU_1}{T_1} + \frac{dU_2}{T_2} = \delta S_c \geq 0$$

Or  $dU_2 = -dU_1$ , d'où

$$dU_1 \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \geq 0$$

Et nécessairement, si  $T_2 > T_1$ , on a alors  $dU_1 > 0 \rightarrow \delta Q_1 > 0$  : c'est bien le système le plus froid qui reçoit effectivement le transfert thermique.

Remarque : on n'a en réalité pas "démontré" le sens naturel des échanges thermiques. La définition de l'entropie échangée (donnant notamment l'identité thermodynamique) est posée de sorte à ce que le calcul marche...

## 2.4 Calcul de $S_c$

On n'a accès à l'entropie créée que par le second principe.

## 2.5 Entropie vs. variation d'entropie

On sera toujours amené à calculer des variations de la fonction entropie, mais jamais des valeurs absolues d'entropie. En effet, la thermodynamique macroscopique ne donne que des outils pour évaluer  $\Delta S$  (cf. *infra*).

Seule la physique statistique permet de déterminer  $S$  de manière absolue, en utilisant cependant le troisième principe.

### Troisième principe

La valeur de l'entropie de tout corps pur dans l'état de cristal parfait est nulle à la température de 0 kelvin.

### 3 Variation d'entropie des systèmes thermodynamiques

#### 3.1 Cas du gaz parfait

On part de la première identité thermodynamique :

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T}dV$$

or  $dU = \frac{nR}{\gamma-1}dT$  et  $\frac{p}{T} = \frac{nR}{V}$ , d'où

$$dS = \frac{nR}{\gamma-1} \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

Pour une transformation de  $(T_i, V_i)$  à  $(T_f, V_f)$ , on a donc :

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

On peut réarranger les termes pour obtenir :

$$\Delta S_{GP}$$

Pour le gaz parfait :

$$\Delta S_{GP} = C_V \ln \left( \frac{T_f V_f^{\gamma-1}}{T_i V_i^{\gamma-1}} \right)$$

$$\Delta S_{GP} = C_V \ln \left( \frac{p_f V_f^\gamma}{p_i V_i^\gamma} \right) = C_V \ln \left( \frac{p_f}{p_i} \right) + C_p \ln \left( \frac{V_f}{V_i} \right)$$

$$\Delta S_{GP} = C_V \ln \left( \frac{p_f^{1-\gamma} T_f^\gamma}{p_i^{1-\gamma} T_i^\gamma} \right)$$

#### 3.2 Cas d'une transformation isentropique

##### Transformation isentropique

Une transformation isentropique se fait à entropie constante :

$$\Delta S = 0$$

Dans ce cas,  $\Delta S = 0$  redonne directement les lois de Laplace.

Remarque : adiabatique ( $S_e = 0$ ) réversible ( $S_c = 0$ ) implique isentropique, l'inverse n'est pas vrai. On peut avoir  $S_e + S_c = 0$  sans qu'aucun des deux ne soient nuls (c'est par exemple le cas sur un cycle thermodynamique, pour lequel l'application des lois de Laplace n'est pas très pertinent).

### 3.3 Variation d'entropie d'une PC2I

On utilise à nouveau l'identité thermodynamique :

$$dU = CdT = TdS - pdV = CdT \Rightarrow dS = C \frac{dT}{T}$$

Et par intégration le long d'un chemin réversible, on a :

$$\Delta S_{PC2I}$$

Pour une PC2I évoluant entre  $T_i$  et  $T_f$  :

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

### 3.4 Bilan d'entropie d'une transformation

#### Bilan d'entropie

- Étant donnée une transformation d'un système thermodynamique, déterminer son état final à partir de son état initial. Ceci implique généralement des calculs avec le premier principe, les équations d'état, ...
- Calculer  $\Delta S$  à l'aide des paramètres d'état dans les états initial et final (la formule peut être fournie, mais il est conseillé de retenir celles pour le GP et la PC2I).
- En appliquant le premier principe, déterminer  $Q$  (il faudra donc parfois calculer  $W$  en amont) puis  $S_e$ .
- Dédire  $S_c = \Delta S - S_e$  par second principe.
- Conclure selon la nullité ou non de  $S_c$ .

Exemple : la compression monotherme du GP par une masse  $M$ . État initial  $p_0, T_0, V_0$ .

- on a montré au chapitre précédent que  $p_f = p_0(1+x)$ ,  $V_f = \frac{V_0}{1+x}$ ,  $T_f = T_0$ .

— Le gaz étant parfait, on a :

$$\Delta S = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) + nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) = -nR \ln(1 + x) < 0$$

— On applique le premier principe pour calculer  $Q$ , sachant que la transformation est monotherme et le gaz parfait :

$$\Delta U = 0 \Rightarrow Q = -W = p_0(1 + x)V_0 \left(1 - \frac{1}{1 + x}\right) = p_0 V_0 x$$

On en déduit donc  $S_e = \frac{p_0 V_0}{T_0} x = nR x$ .

— On a alors, d'après le second principe :

$$S_c = nR(x - \ln(1 + x))$$

qui est bien positive par concavité du logarithme.

— Sans surprise, à moins que  $x = 0$ , la transformation est irréversible.

## 4 Compléments sur la notion d'entropie

### 4.1 Interprétation statistique de l'entropie

Dans cette partie, on revient brièvement sur l'interprétation microscopique des systèmes thermodynamiques.

#### Micro-état

Un micro-état correspond à la spécification détaillée des paramètres microscopiques d'un système thermodynamique.

C'est la description détaillée à laquelle on a renoncé avec la thermodynamique macroscopique.

En pratique, pour un gaz, il peut être nécessaire de spécifier les  $N$  couples (position, vitesse) des  $N$  molécules.

La physique statistique (couplée à la mécanique quantique) donne des outils pour dénombrer ces micro-états.

Boltzmann a alors donné la définition suivante de l'entropie statistique<sup>3</sup> :

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

où  $\Omega$  est le cardinal de l'ensemble des micro-états du système.

---

3. Cette définition s'identifie à celle de l'entropie en théorie de l'information. Soit  $\{p_i\}$  un ensemble de probabilités sur un univers, l'entropie de cette distribution vaut alors  $S = -\sum_i p_i \ln p_i$ . La formule de Boltzmann correspond au cas d'une loi uniforme  $p_i = \frac{1}{\Omega}$



### Un exemple simple : la détente de JGL

On revient à la détente de Joule Gay-Lussac pour justifier la formule de Boltzmann.

On se donne un modèle simplifié de comptage : on considère que dans chaque contenant de volume  $V_0$ , une molécule de gaz peut occuper  $p$  états distincts (correspondant à une division du volume  $V_0$  en  $p$  cases).

Une molécule possède donc  $p$  micro-états distincts, et l'ensemble du gaz  $p^N$ .

Après la détente, on passe à  $(2p)^N$  micro-états. La variation d'entropie (au sens de Boltzmann) est donc :

$$\Delta S = k_B \ln((2p)^N) - k_B \ln(p^N) = k_B \ln(2^N) = Nk_B \ln(2) = nR \ln(2)$$

On retrouve la même formule qu'aurait donné le gaz parfait.

L'augmentation d'entropie mesure donc à quel point le système thermodynamique a accès à d'avantage de micro-états distincts. En ce sens, elle est une mesure du manque d'information qu'on a sur le système thermodynamique, ou encore une mesure du désordre.

### Pourquoi l'irréversibilité ?

## 4.2 L'entropie comme énergie dégradée

Au fond, l'exercice du bilan entropique est surtout académique et peu intéressant, car on se doute qu'on va trouver  $S_c > 0$ . Le but sera surtout de lier la non-nullité de l'entropie créée aux hypothèses de modélisations des transformations (trouver où sont les gradients de grandeurs intensives).

Cependant, l'entropie créée traduit également une réalité de *dégradation de l'entropie*. Illustrons ceci sur le cas des transformations monothermes.

Considérons un système thermodynamique en évolution monotherme à la température  $T_0$ . L'application des deux principes à cette évolution donne :

$$\Delta U = W + Q \quad \Delta S = S_c + S_e$$

Comme  $S_e = \frac{Q}{T_0}$ , on a alors :

$$Q = T_0(\Delta S - S_c)$$

Et donc

$$W = \Delta U - T_0\Delta S + T_0S_c$$

On note  $W_{\text{rev}}$  le travail obtenu dans le cas où la transformation est réversible ( $S_c = 0$ ), on a  $W_{\text{rev}} = \Delta U - T_0\Delta S$  (noter qu'il ne dépend que des états initial et final), et finalement :

$$W = W_{\text{rev}} + T_0S_c$$

On peut interpréter cette égalité sur deux exemples :

- Pour une compression,  $W$  correspond au travail reçu par le système. Il s'agit également du travail cédé par le système extérieur pour réaliser cette compression, et on a donc :

$$W = W_{\text{rev}} + T_0 S_c \geq W_{\text{rev}}$$

$W_{\text{rev}}$  correspond donc au travail minimal à effectuer pour réaliser cette compression. Tout processus irréversible (menant au même état final) nécessiterait de la part du milieu extérieur un travail plus important, d'où l'idée d'un travail "gâché".

- Pour une détente : le travail reçu par le gaz est négatif, c'est le système extérieur qui reçoit du travail de la part du gaz, de valeur  $-W$ . On a alors :

$$-W \leq -W_{\text{rev}}$$

$-W_{\text{rev}}$  correspond alors à la valeur maximale du travail qu'on peut espérer récupérer de la part du système. Tout processus irréversible ne contribuera qu'à diminuer le travail récupérable, d'où un gaspillage de l'énergie disponible dans le système.

On pourrait tenir un raisonnement analogue pour les transferts thermiques, intrinsèquement irréversibles dès lors que la température des deux corps mis en contact est différente. Laisser se faire le transfert thermique est un "gaspillage" d'énergie, car avec ces deux sources thermiques, on aurait pu fabriquer un moteur thermique à deux sources qui aurait fourni du travail. On verra ainsi dans le TD sur les machines thermiques que le travail maximal récupérable entre deux corps de même capacité thermique  $C$ , initialement à  $T_1$  et  $T_2$ , vaut :

$$W_{\text{max}} = C \left( 2 \sqrt{T_1 T_2} - T_1 - T_2 \right)$$