Thermodynamique – chapitre 4

Second principe de la thermodynamique

> « *The law that entropy increases – the Second Law of Thermodynamics – holds, I think, the supreme position among the laws of Nature.* »
>
> Arthur EDDINGTON, *The Nature of the Physical World*, 1928

Sommaire

Capacités exigibles

- [ ] Interpréter qualitativement l'entropie en termes de désordre statistique à l'aide de la formule de Boltzmann fournie.
- [ ] Définir un système fermé et établir pour ce système un bilan entropique.
- [ ] Relier la création d'entropie à une ou plusieurs causes physiques de l'irréversibilité.
- [ ] Analyser le cas particulier d'un système en évolution adiabatique.
- [ ] Utiliser l'expression fournie de la fonction d'état entropie.
- [ ] Exploiter l'extensivité de l'entropie.
- [ ] Citer et utiliser la loi de Laplace et ses conditions d'application.

L'essentiel

Définitions

Propriétés

Démonstrations

Interprétations

Implications

Applications

Points importants

Erreurs communes

I L'entropie

Le premier principe traduit la conservation de l'énergie lors de l'évolution d'un système. Cependant il ne dit rien sur le sens de cette évolution : peut–on toujours retourner de l'état final à l'état initial en passant par le même chemin ?

La réponse est non : un système isolé ne peut subir n'importe quelle transformation ! Un système évoluera toujours d'un état hors équilibre vers un état d'équilibre, et pas l'inverse.

Ce constat est *a priori* intuitif, puisqu'il décrit l'évolution même du temps et notre expérience de son écoulement (un verre cassé ne se répare pas tout seul), mais il est nécessaire de l'introduire mathématiquement.

I/A Statistique

Pour comprendre la notion d'entropie, on doit s'intéresser à la probabilité qu'un événement physique survienne.

Reprenons l'exemple de la détente de JOULE GAY-LUSSAC[1] : soit N molécules de gaz confinées dans une enceinte indéformable et athermane de volume total V, séparée en deux volumes égaux par une cloison. Dans l'état initial, on injecte toutes les particules dans le compartiment de gauche.

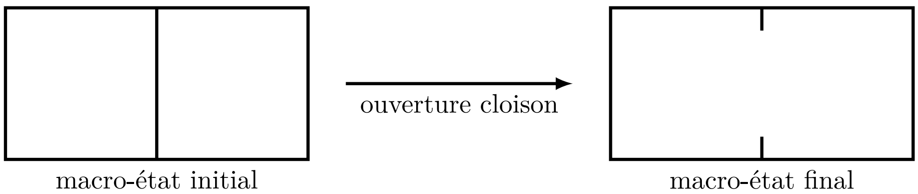


FIGURE 4.1 – Évolution spontanée dans l'expérience de JOULE GAY-LUSSAC

On définit les éléments suivants :

Définition 4.1 : États statistiques d'un système

- **Micro-état** :
- **Macro-état** :
- **Nombre de configurations** : noté Ω,

On s'intéresse alors au nombre de particules dans le compartiment de gauche N_g et dans le compartiment de droite N_d : ce sont des macro-états, qui peuvent être réalisés par différents micro-états. Par exemple, pour $N = 2$, il y a $\Omega_{\text{tot}} = 4$ micro-états différents, et pour le macro-état N_g il y en a 3 différents :

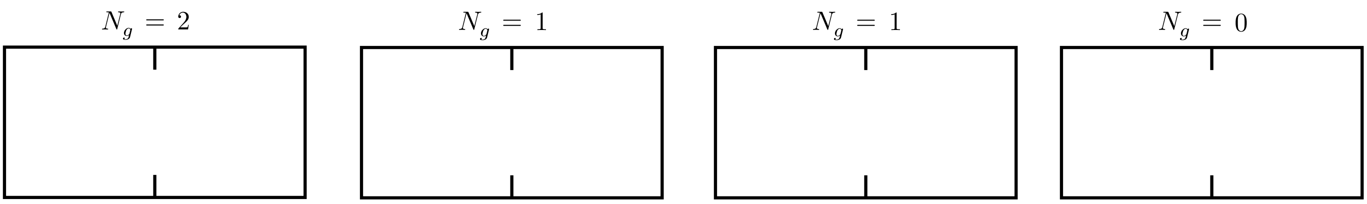


FIGURE 4.2 – Décompte des micro-états pour 2 particules

Chacun de ces états est possiblement accessible, mais il apparaît clairement que l'un d'entre eux est plus **probable** que les autres : il y a deux manières d'arranger les particules pour avoir le macro-état $N_g = 1$, contre une seule pour les deux autres. On peut remplir le tableau suivant :

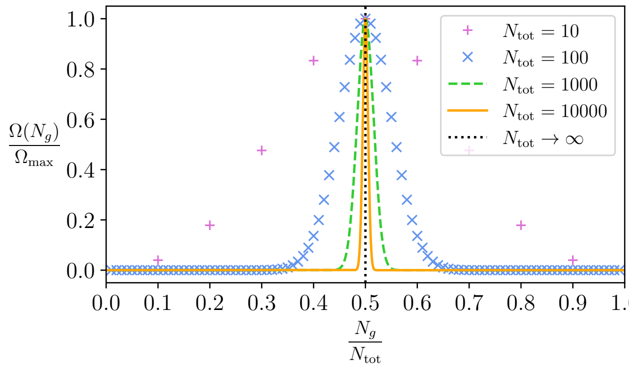
1. Pour une visualisation animée, voir la simulation de la diffusion de PhET Colorado : https://phet.colorado.edu/sims/html/diffusion/latest/diffusion_all.html

Macro-état	Configurations	Probabilité
$N_g = 0$		$P(N_g = 0) =$
$N_g = 1$		$P(N_g = 1) =$
$N_g = 2$		$P(N_g = 2) =$

On voit alors apparaître la notion d'entropie et également ce qui définit la flèche du temps : les états évoluent vers les **macro-états les plus probables**, c'est-à-dire ceux **de plus grandes configurations**.

Pour appliquer cette idée à la thermodynamique, il faut l'appliquer à des systèmes thermodynamiques, c'est-à-dire comprenant un grand nombre de particules. Dans ce cas, $\Omega(N_g)$ se calcule avec [2] :

$$\Omega(N_g) =$$



Cette distribution est alors **maximale pour** $N_g = N/2$, c'est-à-dire $\Omega_{\max} = \Omega(N/2)$, mais surtout **décroît exponentiellement vite pour** $N_g \neq N/2$.

Définition 4.2 : Formule de Boltzmann

L'entropie d'un système thermodynamique **isolé** et **à l'équilibre** est une fonction d'état extensive, donnée par la formule

Unité

avec $k_B = 1{,}38 \times 10^{-23}\,\text{J}{\cdot}\text{K}^{-1}$ la constante de Boltzmann et Ω le nombre de configurations décrivant le macro-état observé.

Interprétation 4.1 : Entropie selon Boltzmann

Ainsi, plus Ω est grand, plus l'entropie est grande : l'entropie est une mesure de la **probabilité de réalisation** d'un macro-état. Étant donné que les états les moins probables sont les plus « ordonnés » ($\Omega = 1$), on dit également que **l'entropie est une mesure du désordre microscopique** d'un système.

Elle **évolue naturellement vers son augmentation**, et mène à de l'irréversibilité : par un phénomène statistique collectif propre aux systèmes de grand nombre de particule, l'évolution vers des états ordonnés est **statistiquement impossible**.

C'est cette idée qui régit l'évolution du gaz de l'état initial à l'état final dans l'expérience de Joule Gaz-Lussac, mais qui régit également l'équilibre des températures de deux gaz de températures initialement différentes. Voir l'animation précédente pour une simulation.

Liens vidéos

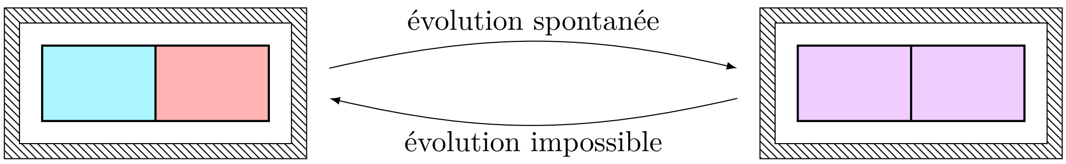
- ◇ Alpha Phoenix (anglais)
- ◇ Veritasium (anglais)
- ◇ Science Clic (français)

2. On retrouve ce calcul derrière le triangle de Pascal en mathématiques.

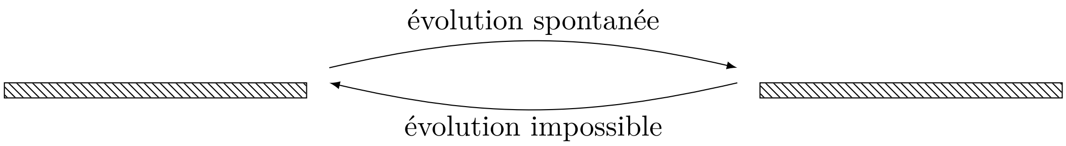
I/B Irréversibilité

D'après la section précédente, l'entropie évolue naturellement dans le sens de son augmentation. C'est pourquoi la mise en contact d'un bloc de cuivre chaud dans de l'eau donne l'évolution temporelle suivante :

D'une manière générale, deux corps de températures différentes en contact équilibrent leurs températures :



On observe la même chose en mécanique :



On a alors les critères suivants :

Propriété 4.1 : Transformations réversibles ou non

◇ **Réversible** : une transformation est réversible si

▷

▷

◇ **Irréversible** :

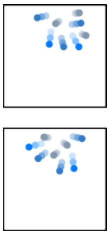
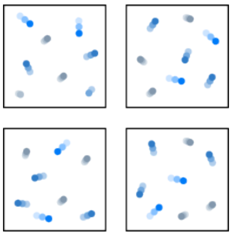
▷ le système ne peut **pas suivre** la transformation en **sens inverse** en passant par les mêmes états intermédiaires.

▷ les causes :

Exemple 4.1 : Transformations réversibles ou non

Entropie d'une goutte d'encre

En plaçant une goutte de colorant dans de l'eau, celle-ci se répartit dans l'espace disponible, **sans retour en arrière possible**, ce qui s'explique pas les micro-états compatibles avec chaque situation.

	État initial	État ultérieur
Macro-état		
Micro-état		

Chauffage d'un corps

Pour chauffer un corps de manière réversible, il faut donc qu'il n'y ait pas de réaction chimique activée par la chaleur, que la température soit initialement homogène dans le corps, et que chaque variation soit infinitésimale. Ainsi, on peut procéder comme suit :

Thermostat à 20,1 °C		Thermostat à 20,2 °C		Thermostat à 20,3 °C		Thermostat à 20,4 °C	
20,0 °C	$\longrightarrow$	20,1 °C	$\longrightarrow$	20,2 °C	$\longrightarrow$	20,3 °C	$\longrightarrow \cdots$

II Second principe de la thermodynamique

II/A Énoncé

Propriété 4.2 : Second ppe. de la thermodynamique

Il existe une **fonction d'état**, nommée **entropie** et notée S, qui est **extensive** mais qui **ne se conserve pas**. Au cours d'une transformation d'un système fermé, elle varie selon la loi :

Entropie échangée

Pour un système en échangeant de la chaleur avec l'extérieur à T_{ext}, l'entropie échangée est

Entropie créée

L'entropie créée ne **peut qu'augmenter**, et on a donc :

- **Irréversible** :
- **Réversible** :

Dans l'exemple de chauffage réversible précédent, on pourra montrer en TD que l'entropie créée est nulle, rendant effectivement la transformation réversible.

Attention 4.1 : Variation d'entropie

L'entropie d'un système **isolé** tend naturellement vers son augmentation, et **l'entropie créée ne fait qu'augmenter**, par contre **l'entropie d'un système non-isolé peut décroître** : il est tout à fait possible d'avoir $\Delta S < 0$ pour un système qui a été « ordonné » par un autre qui aura alors été « désordonné ».

II/B Cas particuliers

Implication 4.1 : Entropie de cas particuliers

- **Transformation cyclique** : S étant une fonction d'état, on a
- **Transformation adiabatique** : pas d'échange de chaleur, donc $\boxed{}$, ainsi
- **Transformation monotherme** : en contact avec un thermostat de $T_{\text{ext}} = T_0 = \text{cte}$, on a

  C'est également vrai pour les transformations isothermes, qui sont forcément monothermes.
- **Transformation polytherme** : en contact avec **plusieurs thermostats**, comme S est additive on obtient

Remarque 4.1 : Travail et chaleur

On remarque que pour le premier principe, travail et chaleur jouent un rôle équivalent. Ça n'est pas le cas pour le second principe. Quand elle a été introduite par Clausius en 1864, son but était justement de différencier entre **travail utile ou non**. Un système d'énergie « ordonnée » va évoluer dans le sens de son désordre, et pas dans le sens inverse. Une fois l'état d'**équilibre atteint**, l'énergie restante est sous forme de **chaleur**, et n'est **pas utile**, pas récupérable.

Définition 4.3 : Transformation isentropique

Une transformation est isentropique si l'entropie d'un système ne varie pas au cours d'une transformation. Elle doit donc être

- ◇
- ◇

III Expressions de l'entropie

Compétences du programme

En MPSI, il ne vous est ni demandé de savoir les démontrer, ni de connaître les formules de variation d'entropie. Elles doivent être données, et il faut « juste » savoir les utiliser.

III/A (HP) Définition des grandeurs thermodynamiques

Dans le premier chapitre, nous avons introduit le concept de grandeur d'état, et affirmé que seul un petit nombre d'entre elles servaient à décrire le système. L'entropie d'un système fait partie des grandeurs d'état, et elle se relie aux autres par les définitions suivantes :

Définition 4.4 : (HP) Identités thermodynamiques

On définit la température et la pression thermodynamiques par :

On peut alors écrire les fonctions d'état U et H en fonction de S, V et P plutôt que T, V et P :

Première identité | **Seconde identité**

Remarque 4.2 : Correspondances entre définitions

Ces grandeurs définies grâce à des outils thermodynamiques sont identifiées à celles construites à partir de la théorie cinétique.

Propriété 4.3 : (HP) Expression infinitésimale de la variation d'entropie

Première identité | **Seconde identité**

III/B Phases condensées

Propriété 4.4 : ΔS^{cond}

L'entropie d'une masse m d'une phase condensée ne dépend que de la température, et on a

Démonstration 4.1 : (HP) ΔS^{cond}

On a $\mathrm{d}V = 0$, donc d'après l'expression de l'entropie (Propriété 4.3) :

♥ Application 4.1 : Entropie d'un mélange

On peut vérifier avec cette expression que l'état final d'un mélange correspond bien au maximum de l'entropie du système.

On mélange $m = 300\,\mathrm{g}$ d'eau à $T_{i,1} = 50\,°\mathrm{C}$ et $m = 300\,\mathrm{g}$ d'eau à $T_{i,2} = 20\,°\mathrm{C}$ dans un calorimètre. On le suppose parfaitement calorifugé, et on néglige pour simplifier sa capacité calorifique.

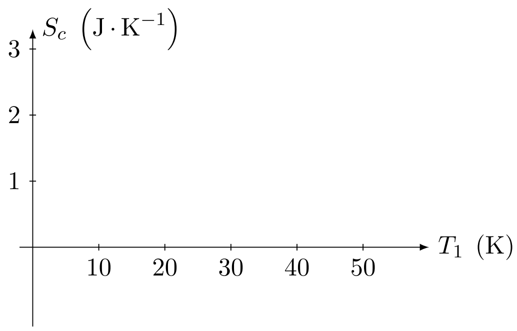
On donne $\Delta S = mc \ln \frac{T_f}{T_i}$ la variation d'entropie d'une phase condensée. On note T_1 et T_2 la température des masses d'eau **hors équilibre**.

$\boxed{1}$ Faire un bilan d'enthalpie pour trouver l'expression littérale et la valeur numérique de ΔH. En déduire T_2 en fonction de $T_{i,2}$, $T_{i,1}$ et T_1.

$\boxed{2}$ Exprimer la variation d'entropie du système en éliminant l'expression de T_2 par le résultat précédent. En déduire l'expression de l'entropie créée S_{cr}, puis la tracer en fonction de T_1. Conclure.

$\boxed{1}$

$\boxed{2}$



Conclusion :

III/C Gaz parfait

♥ Propriété 4.5 : $\Delta S^{\text{G.P.}}$

L'entropie d'un gaz parfait caractérisé par (P,V,T) peut s'exprimer avec différentes variables, par exemple

et sa variation peut s'écrire de trois manières différentes :

Démonstration 4.2 : (HP) $\Delta S^{\text{G.P.}}$

D'après l'expression de l'entropie *via* la première identité (Propriété 4.3) :

On trouve la deuxième formule avec la seconde identité, et la troisième en utilisant l'équation d'état du gaz parfait.

III/D Loi de Laplace

En combinant les expressions précédentes et en les appliquant à des transformations isentropiques, on obtient les lois de Laplace :

Propriété 4.6 : Loi de Laplace

Pour une transformation **adiabatique** et **réversible** d'un **gaz parfait**, les paramètres d'état sont reliés par les relations suivantes :

où $\gamma > 1$ est le coefficient adiabatique du fluide.

Attention 4.2 :

Il est nécessaire de **connaître** et **citer** les conditions d'applications :

- ◇
- ◇
- ◇

Démonstration 4.3 : Loi de Laplace

■

On retrouve les autres formes par l'équation d'état du gaz parfait à partir de ce résultat, ou les démontrer à partir des autres formules et des expressions de C_V et C_P en fonction de γ :

et

IV Applications

IV/A Méthode de bilans d'entropie

Important 4.1 : Bilans d'entropie

1. Modéliser le système : gaz parfait ou phase condensée ?
2. Calculer la variation totale d'entropie avec la formule pertinente ;
3. Calculer l'entropie échangée S_{ech} selon les conditions extérieures (voir Cas particuliers 4.1), en général $S_{\text{ech}} = \int_I^F \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}}$;
4. Calculer l'entropie créée par $S_{\text{cr}} = \Delta S - S_{\text{cr}}$;
5. Conclure quant à la nature réversible ($S_{\text{cr}} = 0$) ou irréversible ($S_{\text{cr}} > 0$) de la transformation.

IV/B Transformation isochore et monotherme d'un gaz parfait

Application 4.2 : Transfo° isoV. et monoT. d'un G.P.

Soit un gaz parfait passant de l'état initial I $(T_i, P_i, V_i = V_0)$ à un état final f $(T_f, P_f, V_f = V_0)$ en le mettant en contact avec un thermostat de température $T_{\text{ext}} = T_f$.

1 Déterminer la variation d'entropie totale en fonction de n, R, γ, T_f et T_i

2 Déterminer l'entropie échangée en fonction des mêmes variables.

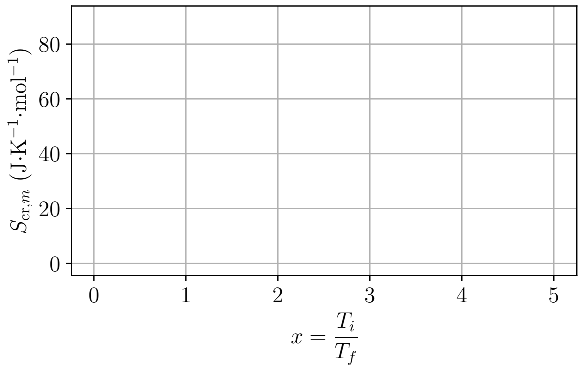
3 Déterminer l'entropie créée, et tracer l'expression obtenue avec $x = \frac{T_i}{T_f}$. Conclure sur la nature réversible ou non de la transformation.

4 Reprendre les questions pour une transformation **isobare** et monotherme.

1

2

3



Conclusion :

4

Transformation monotherme

Transformation isobare

Loi de Joule

On combine

Second principe