

# Second principe et machines thermiques



## Sommaire

<b>I L'entropie</b>	<b>3</b>
I/A Statistique	3
I/B Irréversibilité	5
I/C Second principe de la thermodynamique	6



## Capacités exigibles

- |   |   |
|---|---|
| <ul style="list-style-type: none"> <li><input type="checkbox"/> Interpréter qualitativement l'entropie en termes de désordre statistique à l'aide de la formule de Boltzmann fournie.</li> <li><input type="checkbox"/> Définir un système fermé et établir pour ce système un bilan entropique.</li> <li><input type="checkbox"/> Relier la création d'entropie à une ou plusieurs causes physiques de l'irréversibilité.</li> <li><input type="checkbox"/> Analyser le cas particulier d'un système en évolution adiabatique.</li> <li><input type="checkbox"/> Utiliser l'expression fournie de la fonction d'état entropie.</li> <li><input type="checkbox"/> Exploiter l'extensivité de l'entropie.</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li><input type="checkbox"/> Citer et utiliser la loi de Laplace et ses conditions d'application.</li> <li><input type="checkbox"/> Donner le sens des échanges énergétiques pour un moteur ou un récepteur thermique ditherme.</li> <li><input type="checkbox"/> Analyser un dispositif concret et le modéliser par une machine cyclique ditherme.</li> <li><input type="checkbox"/> Définir un rendement ou une efficacité et les relier aux énergies échangées au cours d'un cycle.</li> <li><input type="checkbox"/> Justifier et utiliser le théorème de Carnot.</li> <li><input type="checkbox"/> Citer quelques ordres de grandeur des rendements des machines thermiques réelles actuelles.</li> <li><input type="checkbox"/> Expliquer le principe de la cogénération.</li> </ul> |
|---|---|

### L'essentiel

#### Définitions

#### Propriétés

- ☐ Formule de BOLTZMANN . . . . . 4
- ☐ Transformations réversibles ou non 6
- ☐ Second principe de la thermodynamique . . . . . 6

#### Démonstrations

#### Interprétations

- ☐ Entropie selon BOLTZMANN . . . . . 4

#### 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 retourner de l'état final à l'état initial en passant par le même chemin, ou faut-il appliquer des contraintes drastiquement différentes ?

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<sup>1</sup> : 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.

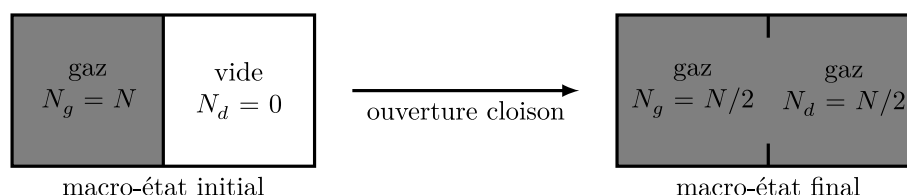


FIGURE 4.1 – Évolution spontanée dans l'expérience de JOULE GAY-LUSSAC

On définit les éléments suivants :

### Définition 4.1 : États statistiques d'un système

- ◇ **Micro-état** : c'est la donnée de l'état de **chaque** particule (vitesse, position) ;
- ◇ **Macro-état** : c'est la donnée des **grandeurs macroscopiques** (pression, température...)
- ◇ **Nombre de configurations** : noté  $\Omega$ , c'est le nombre de **micro-états compatibles avec un macro-état**.

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 :

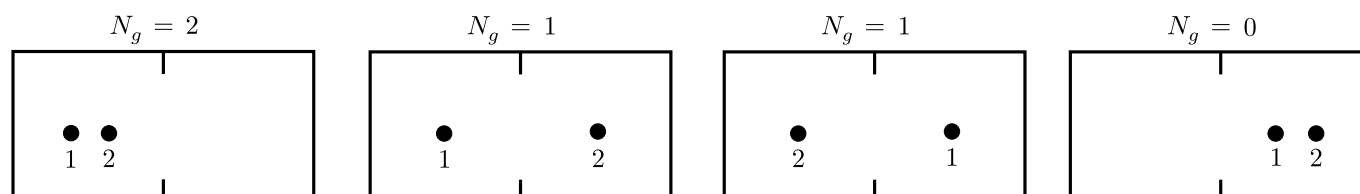


FIGURE 4.2 – Décompte des micro-états pour 2 particules

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 :

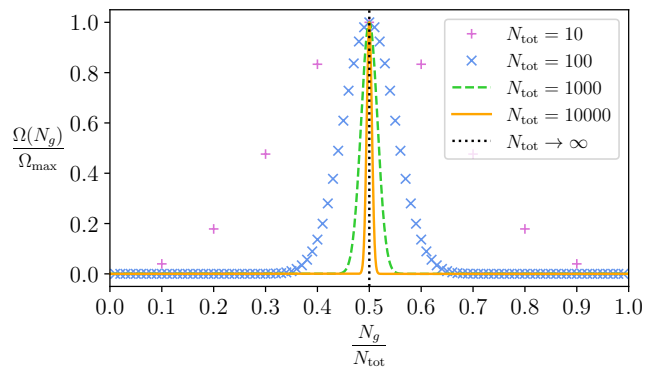
1. Pour une visualisation animée, voir la simulation de la diffusion de PhET Colorado : [https://phet.colorado.edu/sims/html/diffusion/latest/diffusion\\_all.html](https://phet.colorado.edu/sims/html/diffusion/latest/diffusion_all.html)

Macro-état	Configurations	Probabilité
$N_g = 0$	$\Omega = 1$	$P(N_g = 0) = \frac{\Omega}{\Omega_{\text{tot}}} = 0,25$
$N_g = 1$	$\Omega = 2$	$P(N_g = 1) = \frac{\Omega}{\Omega_{\text{tot}}} = 0,50$
$N_g = 2$	$\Omega = 1$	$P(N_g = 2) = \frac{\Omega}{\Omega_{\text{tot}}} = 0,25$

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<sup>2</sup> :

$$\Omega(N_g) = \binom{N}{N_g} = \frac{N!}{N_g!(N - N_g)!}$$



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

#### ♥ Propriété 4.1 : Formule de BOLTZMANN

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

$$S = k_B \ln \Omega$$

**Unité**

$$\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

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

#### ♥ Interprétation 4.1 : Entropie selon BOLTZMANN

Ainsi, plus  $\Omega$  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**.




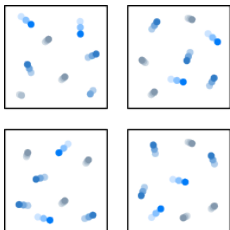
C'est cette idée qui régit l'évolution du gaz de l'état initial à l'état final dans l'expérience de JOULE GAZ-LUSSAC, mais qui régit également l'équilibre des températures de deux gaz de températures initialement différentes. Voir l'animation précédente pour la simulation.

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



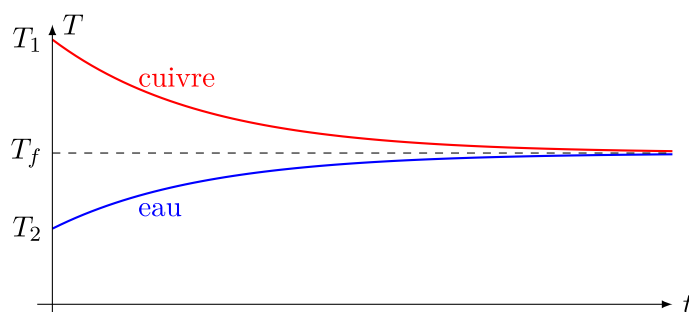
### Exemple 4.1 : Entropie d'une goutte d'encre

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.

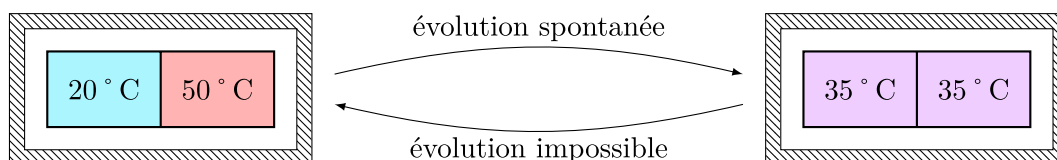
	État initial	État ultérieur
Macro-état		
Micro-état		

## I/B Irréversibilité

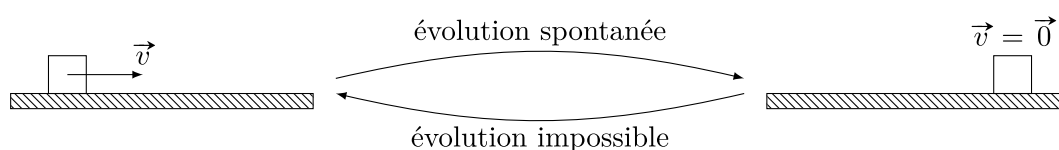
D'après la section précédente, l'entropie évolue naturellement dans le sens de son augmentation. C'est pourquoi la mise en contact d'un bloc de cuivre chaud dans de l'eau donne l'évolution temporelle suivante :



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 4.2 : Transformations réversibles ou non

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

- ▷ elle est quasi-statique, c'est-à-dire en équilibre interne à tout instant ;
- ▷ on peut inverser le sens d'évolution par une modification infinitésimale des paramètres extérieurs

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

Les causes de l'irréversibilité sont donc toute inhomogénéité interne (température, pression), tous les frottements (transfert d'énergie sous forme de chaleur), et les réactions chimiques.

## I/C Second principe de la thermodynamique

### ♥ Propriété 4.3 : Second principe 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 :

$$\Delta S = S_{\text{ech}} + S_{\text{créée}} \Leftrightarrow \delta S = \delta S_{\text{ech}} + \delta S_{\text{créée}}$$

#### Entropie échangée

Pour un système en contact avec un thermostat, l'entropie échangée est

$$S_{\text{ech}} = \frac{Q}{T_{\text{cst}}} \Leftrightarrow \delta S_{\text{ech}} = \frac{\delta Q}{T_{\text{cst}}}$$

et elles se somment pour un contact avec plusieurs thermostats.

#### Entropie créée

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

$$\left. \begin{array}{l} \diamond \text{ Irréversible : } S_c > 0 \\ \diamond \text{ Réversible : } S_c = 0 \end{array} \right\} S_c \geq 0$$

