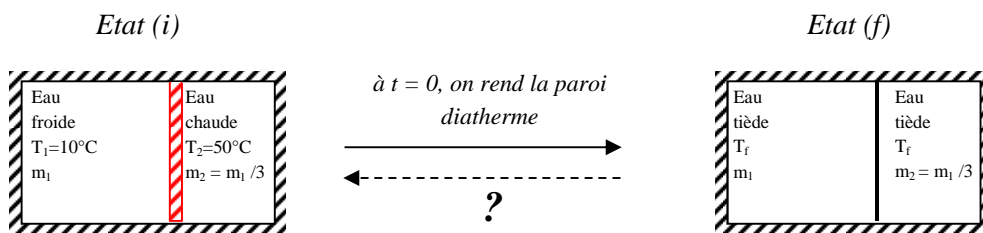


CHAPITRE D : ENTROPIE S et SECOND PRINCIPE

I- Nécessité d'un principe d'évolution temporel (insuffisance du 1^{er} principe)

Exemple 1 : échanges de chaleur / expérience de calorimétrie : On considère un système isolé formé de deux masses d'eau m_1 et m_2 à des températures différentes et séparées par une paroi adiabatique.



Le « bons sens » indique que lorsqu'on modifie la paroi, le système évolue spontanément vers un d'état d'équilibre final où les masses d'eau sont en équilibre thermique à la même température T_f .

Que nous apprend le 1^{er} principe ?

L'énergie interne étant extensive, $\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2$ décomposé sur les sous-systèmes $\{m_1\}$ et $\{m_2\}$.
Le système $\{m_1, m_2\}$ étant isolé, $\Delta U = 0$.

Le 1^{er} principe permet seulement de calculer T_f par exemple avec la donnée de c , la capacité calorifique massique de l'eau supposée constante :

→ pour le système $\{m_1\}$, $\Delta U_1 = Q_1 = m_1 c (T_f - T_1)$

→ pour le système $\{m_2\}$, $\Delta U_2 = Q_2 = m_2 c (T_f - T_2)$

Donc $m_1 c (T_f - T_1) + m_2 c (T_f - T_2) = 0$ et on trouve $T_f = (3T_1 + T_2)/4 = 20^\circ\text{C}$ température de l'eau tiède

Remarque : on peut faire le raisonnement inverse, on mesure T_1 , T_2 et T_f pour déduire les capacités calorifiques. La science des mesures d'échanges de chaleur s'appelle la calorimétrie, vous la pratiquerez au TP2.

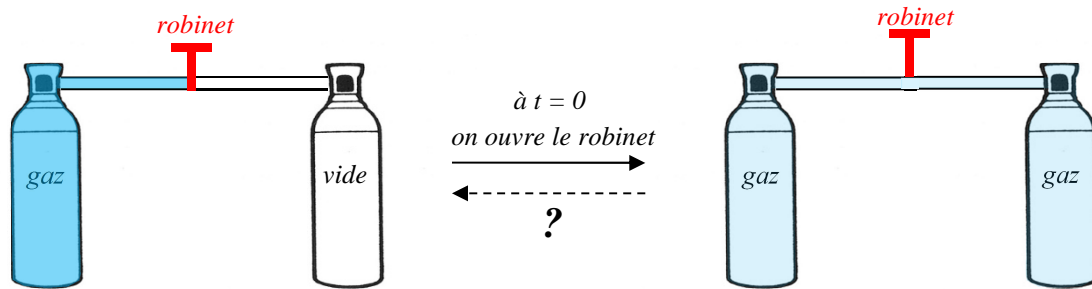
Le « bon sens » évoqué précédemment repose sur nos observations de la vie de tous les jours. Mais :

→ Pourquoi le flux de chaleur se dirige spontanément vers les basses températures ?

→ Pourquoi les masses d'eaux tièdes ne se séparent pas spontanément en une masse d'eau chaude et une masse d'eau froide ?

Le premier principe de la thermodynamique est insuffisant pour répondre à ces questions. Les états (i) et (f) du système $\{m_1, m_2\}$ sont équivalents du point de vue du 1^{er} principe : $U_i = U_f$. Pour décrire et prévoir le sens d'évolution spontanée des transformations (on parle parfois de « **flèche du temps** ») il est nécessaire d'introduire un second principe.

Exemple 2 : La détente de Joule : détente du gaz parfait dans le vide (c.f. TD)



Les gaz occupent spontanément tout le volume qui est à leur disposition.

Pourquoi les molécules ne se regroupent pas spontanément dans la bouteille de gauche ?

Quel est le moteur de la flèche du temps ?

*Dans ces deux exemples, si on part de l'état final, le système ne revient pas **spontanément** à l'état initial, alors qu'en termes d'énergie interne (premier principe) ces deux états sont équivalents. Le premier principe est donc insuffisant pour décrire l'évolution temporelle des transformations.*

II- POSTULATS DU SECOND PRINCIPE

1) Enoncé

Il existe une fonction d'état appelée entropie, notée S , **extensive** telle que :

→ si on modifie de façon irréversible la caractéristique d'une paroi interne à un **système isolé**, le système va évoluer spontanément vers un état d'équilibre où son entropie S sera maximale.

→ si la modification de la paroi se fait de façon réversible, l'entropie du système isolé reste inchangée.

$$\Delta S)_{\text{isolé}} \geq 0$$

$\Delta S)_{\text{isolé}} > 0$ si transformation irréversible.

$\Delta S)_{\text{isolé}} = 0$ si transformation réversible.

Commentaires :

→ Le terme entropie a été introduit par Clausius en 1865 : construit sur la base du mot énergie « en- », et « -tropie » du grec changement

→ Sous cette forme, l'énoncé le second principe apparaît bien comme un principe d'évolution temporelle : l'entropie augmente au cours d'une évolution spontanée. La transformation se termine quand l'entropie a atteint un maximum à l'équilibre. C'est un principe d'extremum au même sens qu'en mécanique : le mouvement spontané de chute vers le sol est tel qu'il minimise l'énergie potentielle du corps.

→ Dans certains ouvrages, est introduit la quantité d'entropie créée $S_{\text{créée}}$ au cours d'une transformation, et telle que $\Delta S)_{\text{isolé}} = S_{\text{créée}}$. Elle mène à une autre formulation du second principe qui n'est pas adoptée dans ce cours.

2) Identité fondamentale de la thermodynamique

a) On admettra que l'entropie d'un système peut s'exprimer en fonction de ses variables extensives uniquement.

Pour un corps pur monophasé soumis aux seules forces de pression $S=f(U,V,n)$

Mathématiquement, on peut aussi exprimer $U=g(S,V,n)$ équation énergétique, tout aussi générale.

b) dérivées partielles de $U(S,V,n)$

La différentielle de $U(S,V,n)$ s'écrit

$$dU = \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n}}_{= T} dS + \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n}}_{= -P} dV + \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,V}}_{= \mu} dn$$

température thermodynamique pression thermodynamique potentiel chimique

Le second principe permet ainsi de poser les définitions de :

- la température thermodynamique $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,n}$
- la pression thermodynamique $P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,n}$
- le potentiel chimique $\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial n} \right)_{S,V}$

Cette relation appelée **identité fondamentale de la thermodynamique** s'écrit pour un système fermé

$$\boxed{dU = TdS - PdV}$$

(à savoir)

Pour calculer les variations d'entropie, l'identité sera écrite plutôt sous la forme entropique:

$$\boxed{dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV}$$

Unité S.I. de l'entropie: $J.K^{-1}$

III- Relations entre CHALEUR et ENTROPIE

1) Système fermé soumis aux seules forces de pression

Pour une transformation élémentaire quelconque d'un système fermé, on a à la fois:

$$\rightarrow dU = \delta W + \delta Q \text{ (premier principe)}$$

$$\rightarrow dU = TdS - PdV \text{ (identité fondamentale thermodynamique issue du second principe)}$$

Si la transformation est quasi-statique $P_{\text{ext}} = P \Rightarrow \delta W = -PdV$, alors $dS = \delta Q/T$ quasi-statique

Remarque 1 : comme δQ est positive ou négative, la variation d'entropie d'un système fermé peut être positive ou négative. Ce n'est pas contradictoire avec le 2nd principe qui porte sur les systèmes isolés.

Remarque 2 : pour une transformation quasi-statique, on peut donc calculer ΔS comme $\Delta S = \int_{q \rightarrow s} \frac{\delta Q}{T}$.

C'est une astuce commode pour le calcul des variations d'entropie: puisque S est une fonction d'état, on peut choisir n'importe quel chemin entre l'état initial et l'état final pour calculer ΔS . En particulier, on peut toujours imaginer une transformation quasi-statique.

2) Calcul de la variation d'entropie du gaz parfait :

Pour le gaz parfait :

$$\rightarrow dU = n c_v dT \text{ (énergie interne du gaz parfait, où } c_v \text{ est une constante)}$$

$$\rightarrow dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV \text{ (identité thermodynamique).}$$

En suivant une transformation quasi-statique (astuce), l'équation d'état du gaz parfait $PV = nRT$ est valable quelquesoient P et T le long du chemin, si bien qu'on peut écrire $P/T = nR/V$.

$dS = n c_v \frac{dT}{T} + n R \frac{dV}{V}$ s'écrit alors comme une forme différentielle à variables séparées puisque c_v et R sont des constantes (ne dépendent ni de T et ni de V).

Par conséquent, $S = n c_v \ln T + n R \ln V + K$ avec K constante réelle.

En notant en indice f pour l'état final et i pour l'état initial, on obtient :

$$\boxed{\Delta S = n c_v \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) + n R \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)} \text{ en variables } T \text{ et } V.$$

En remplaçant V_f et V_i par nRT_f/P_f et nRT_i/P_i , on peut écrire également la variation d'entropie:

$$\boxed{\Delta S = n c_p \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) - n R \ln \left(\frac{P_f}{P_i} \right)} \text{ en variables } T \text{ et } P.$$

3) Cas des corps supposés incompressibles : solides ou liquides

$$\rightarrow dU = m c(T) dT$$

$$\rightarrow dS = \frac{1}{T} dU$$

On se placera dans un domaine de température suffisamment étroit pour pouvoir supposer $c(T) = \text{cste}$

Par le même raisonnement que pour le gaz parfait, on trouve l'expression simple :

$$\Delta S = m c \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right)$$

4) Sources de travail et sources de chaleur

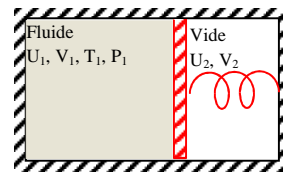
Par la suite, le système isolé sera décomposé en sous-systèmes, qui pourront souvent être décrits comme des sources de chaleur ou de travail.

a- source de travail : c'est un système purement mécanique tel que $U = f(V)$ seulement. Un tel système ne peut échanger que du travail :

$$\text{Or } dU_t = T_t dS_t - P_t dV_t \text{ (identité thermo). } U(V) \text{ seulement } \Rightarrow dS_t = 0 \\ \text{et } dU_t = -P_t dV_t$$

L'entropie d'une source de travail $U(V)$ est constante (à savoir).

Exemple : le système {ressort sous vide} est une source de travail en interaction avec le fluide

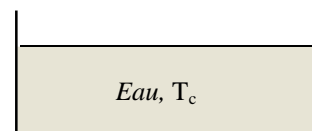


b- source de chaleur : c'est un système qui ne subit pas de variation de volume ($V = \text{cst}$), par conséquent il ne peut échanger que de la chaleur.

$$dU_c = T_c dS_c \Rightarrow U \text{ est une fonction de la seule variable } S, U(S) \text{ seulement.} \\ dU_c = \delta Q_c$$

Pour une source de chaleur $U(S)$ et $dS_c = \delta Q_c / T_c$ (à savoir).

Exemple : un four, une certaine quantité d'eau,...



c- thermostat : on appelle thermostat une source de chaleur telle que $T_c = \text{constante}$.

La variation d'entropie d'un thermostat $\Delta S_c = Q_c / T_c$ (à savoir)

Exemple 1: on peut réaliser un thermostat simplement avec une grande quantité d'eau. En effet, comme $\delta Q_c = m c dT$, si m est très grande ($\rightarrow \infty$), alors $dT \approx 0$. Autrement dit un thermostat a la propriété de pouvoir échanger de la chaleur sans variation notable de sa température (ex : océan).

Exemple 2 : on peut aussi réaliser un thermostat en utilisant un changement d'état. La température de l'eau bouillante, par exemple, est fixée à 100°C à pression atmosphérique. En cuisine, on appelle cela un « bain-Marie ».

d- l'atmosphère (cas important : beaucoup de transformations courantes se font en contact avec elle).

$dU_{\text{atm}} = T_{\text{atm}} dS - P_{\text{atm}} dV$ avec T_{atm} la température et P_{atm} la pression atmosphérique, toutes deux constantes. L'énergie interne de l'atmosphère prend donc la forme suivante :

$$U_{\text{atm}} = \underbrace{T_{\text{atm}} S}_{U(S)} - \underbrace{P_{\text{atm}} V}_{U(V)} + K$$

L'atmosphère se modélise comme l'association d'une source de chaleur et d'une source de travail.

L'entropie est une grandeur extensive, la décomposition du système isolé en {fluide, milieu extérieur} permet d'écrire $\Delta S_{\text{isolé}} = \Delta S + \Delta S_{\text{ext}}$. Lorsque le milieu extérieur est l'atmosphère, on peut évaluer ΔS_{ext} en décomposant à son tour le milieu extérieur comme une source de travail et de chaleur

$\Delta S_{\text{ext}} = \Delta S_c + \Delta S_t$ avec $\Delta S_t = 0$ pour une source de travail,

e- entropie créée et entropie échangée (complément facultatif)

En continuant le raisonnement précédent, $\Delta S_c = \int \frac{\delta Q_c}{T_c}$ pour la source de chaleur.

Puisque le fluide n'échange de la chaleur qu'avec la source $\delta Q = -\delta Q_c$ et

$\Delta S_c = - \int \frac{\delta Q}{T_c}$, où δQ est la quantité élémentaire de chaleur échangée par le fluide

Cela nous amène à une deuxième formulation du second principe, valable cette fois pour un système fermé, que vous retrouverez dans de nombreux ouvrages :

$$\Delta S = S_{\text{échangée}} + S_{\text{créée}}$$

- L'entropie créée $S_{\text{créée}} > 0$ pour une transformation irréversible et $S_{\text{créée}} = 0$ pour une tr. réversible.

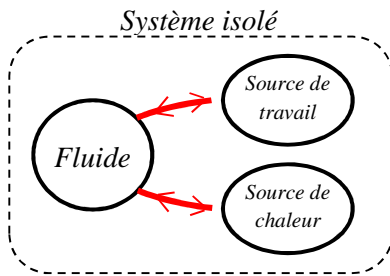
- L'entropie échangée par le système avec le milieu extérieur à la température T_{ext} vaut $S_{\text{échangée}} = \int \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}}$, où δQ est la quantité élémentaire de chaleur échangée par le système.

Commentaire 1 : $S_{\text{créée}} = \Delta S_{\text{isolé}}$ d'après l'énoncé du 2nd principe du paragraphe §II-1.

Commentaire 2 : Pour une transformation réversible, en l'absence de création d'entropie, on a $S_{\text{échangée}} = \Delta S = -\Delta S_{\text{ext}}$, la quantité d'entropie gagnée par le système correspond à celle perdue par le milieu extérieur, c'est pourquoi on parle d'entropie « échangée ».

IV- Les causes d'irréversibilité d'une transformation

On se place encore ici dans le cas simple des systèmes fermés soumis aux seules forces de pression. Considérons un fluide qui échange avec une source de travail et une source de chaleur.



On notera chaque sous-système avec les indices suivant :

	Système isolé	Fluide	Source de chaleur	Source de travail
indice	isolé	pas d'indice	c	t

Examinons les variables extensives

$$\rightarrow \text{Volume } V_{\text{isolé}} = V + V_c + V_t$$

$$\rightarrow \text{Energie } U_{\text{isolé}} = U + U_c + U_t$$

$$\rightarrow \text{Entropie } S_{\text{isolé}} = S + S_c + S_t$$

Bilans à l'issue d'une transformation élémentaire du système isolé

$$\rightarrow \text{Volume } dV_{\text{isolé}} = dV + 0 + dV_t = 0 \Rightarrow dV = -dV_t$$

$$\rightarrow \text{Energie } dU_{\text{isolé}} = dU + dU_c + dU_t = 0 \Rightarrow dU = -dU_c - dU_t$$

$$\rightarrow \text{Entropie } dS_{\text{isolé}} = dS + dS_c + 0$$

Identité thermodynamique de chaque sous-système :

$$\rightarrow \text{Fluide } dU = TdS - PdV$$

$$\rightarrow \text{Source de chaleur } dU_c = T_c dS_c$$

$$\rightarrow \text{Source de travail } dU_t = -P_t dV_t$$

$$dS_{\text{isolé}} = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T}dV + \frac{dU_c}{T_c} \Rightarrow dS_{\text{isolé}} = \frac{-dU_c - dU_t}{T} + \frac{dU_c}{T_c} + \frac{P}{T}dV \Rightarrow dS_{\text{isolé}} = \left(\frac{1}{T_c} - \frac{1}{T}\right) dU_c - \frac{PdV_t}{T} - \frac{P_t dV_t}{T}$$

Conclusion :
$$dS_{\text{isolé}} = \left(\frac{1}{T_c} - \frac{1}{T}\right) dU_c + (P_t - P) \frac{dV_t}{T}$$

Commentaire 1 : le second principe indique que l'entropie du système isolé croît jusqu'à atteindre un maximum à l'équilibre. On a donc $dS_{\text{isolé}} = 0$ à l'équilibre, ce qui implique que :

$$\rightarrow T = T_c : \text{équilibre thermique du fluide avec la source de chaleur.}$$

$$\rightarrow P = P_t : \text{équilibre mécanique du fluide avec la source de travail.}$$

Les notions de température thermodynamique et de pression thermodynamique définies par les dérivées partielles de $U(S, V)$ dans l'identité thermodynamique sont compatibles avec ce qu'on connaît de la température (agitation moléculaire) et la pression mécanique (collisions) introduites du point de vue microscopique au chapitre B.

Commentaire 2 : la variation d'entropie au cours d'une transformation s'écrit:

$$\Delta S_{\text{isolé}} = \int \left[\left(\frac{1}{T_c} - \frac{1}{T} \right) dU_c + (P_t - P) \frac{dV_t}{T} \right]$$

Cette relation montre que l'irréversibilité d'une transformation ($\Delta S_{\text{isolé}} > 0$) trouve son origine dans le fait que $T \neq T_c$ **et/ou** $P \neq P_t$ à un moment donné au cours de la transformation.

Une variation brutale de T_c ou de P_t est cause d'irréversibilité. Par exemple quand on pose une masse importante sur le piston, ou quand on le trempe dans un liquide à une température très différente du gaz.

Au contraire, pour qu'une transformation soit réversible $\Delta S_{\text{isolé}} = 0$, il est nécessaire que $T \approx T_c$ **et** $P \approx P_t$ **tout au long de la transformation**. Autrement dit, pour qu'une transformation soit réversible, il faut qu'elle soit quasi-statique.

N.B.: La réciproque est vraie « quasi-statique = réversible » si les seules forces extérieures qui s'exercent sur le système sont les forces de pression. Mais si en plus il s'exerce des forces dissipatives (ex : frottements), alors quasi-statique n'implique pas forcément réversible.

N.B.: Ce résultat se généralise : l'irréversibilité d'une transformation trouve son origine dans les discontinuités des variables intensives entre les sous-systèmes qui composent le système isolé.

Commentaire 3 : paradoxe ? (supplément facultatif) en réalité au cours d'une transformation quasi-statique, on ne peut avoir exactement $T=T_c$, sinon le système serait à l'équilibre $dS_{\text{isolé}} = 0$. Autrement dit, si $T=T_c$ il n'y a pas d'évolution du système. Cela paraît contradictoire avec la définition donnée d'une transformation.

Pour analyser ce paradoxe, examinons le cas d'une transformation réversible d'un corps en contact avec une source de chaleur uniquement, de manière à rester simple. Ce cas est traité au TD 7.

$$dS_{\text{isolé}} = \left(\frac{1}{T_c} - \frac{1}{T} \right) dU_c$$

En fait pour réaliser une transformation quasi-statique, c'est plus subtil. On part de $T_c = T_i$ à l'état d'équilibre initial, puis on fait varier légèrement la température de la source chaude à $T_c + \epsilon$ avec ϵ petit devant T_c , mais non nulle pour amener le système jusqu'au prochain état d'équilibre. On recommence cette opération un grand nombre N de fois, avec $\epsilon = (T_f - T_i)/N = \Delta T/N$. Alors,

$$dS_{\text{isolé}} = \frac{T - T_c}{T T_c} dU_c \approx \frac{\epsilon}{T_c^2} dU_c = C \frac{\epsilon^2}{T_c^2} \text{ avec } dU_c = CdT = C\epsilon \text{ où } C \text{ est la capacité calorifique de la source.}$$

On voit que $dS_{\text{isolé}}$ est proportionnel à ϵ^2 . En sommant toutes ces transformations élémentaires, $\Delta S_{\text{isolé}}$ est proportionnel à $\sum_{i=1}^N \epsilon^2 = \frac{\Delta T^2}{N}$ proche de zéro, dès que N est grand.

Dans ces conditions, $\Delta S_{\text{isolé}}$ est bien nulle, tout en ayant une évolution du système.

V- Interprétation microscopique de l'entropie

La description microscopique de l'entropie qui suit peut aider à rendre plus concret cette grandeur. Il est à souligner que ce détour n'est néanmoins pas nécessaire à la cohérence de la théorie thermodynamique. La puissance de la théorie thermodynamique repose sur le fait qu'on peut utiliser l'entropie, variable d'état du système macroscopique, sans se soucier de ce qui se passe dans le système à l'échelle microscopique.

Un système macroscopique constitué de N particules possède une énergie interne U qui peut être obtenue dans des configurations microscopiques très différentes (ex : deux distributions différentes de positions et vitesses des particules).

Un ensemble de positions et vitesses des particules à l'échelle microscopique forme un « micro-état » du système. Si Ω est le nombre de micro-états qui réalisent l'état macroscopique d'énergie U alors l'entropie de cet état macroscopique vaut :

$$S = k_B \ln \Omega$$

k_B est la constante de Boltzmann.

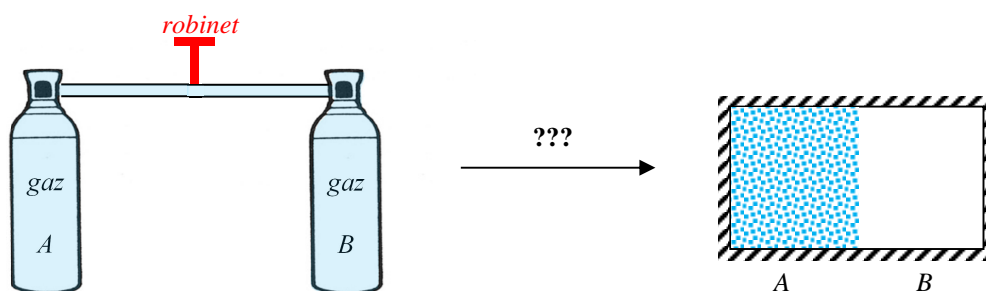
Cette formule est gravée sur la tombe de Boltzmann, physicien autrichien mort tragiquement en 1906.

En d'autres termes, l'entropie quantifie la part d'information microscopique « manquante » dans la description de la matière à notre échelle, macroscopique.

A l'entropie est associée la notion de **désordre**. En effet, à quantité de matière et énergie interne équivalentes, le nombre Ω de micro-états associés est bien supérieur pour les phases désordonnées (ex : gazeuse) que pour les phases condensées (ex : liquide ou solide) :

$$S_{\text{gaz}} \gg S_{\text{liquide}} > S_{\text{solide}}.$$

Retour sur la détente de Joule : le 2nd principe se comprend à l'échelle microscopique comme une loi de probabilité: plus il y a de micro-états possibles pour réaliser un macro-état, plus on a de chances de l'observer à l'échelle macroscopique.



L'état où toutes les molécules sont du côté gauche a une probabilité très faible d'exister.

En effet, la probabilité pour une particule d'être du côté gauche est $\frac{1}{2}$.

Par conséquent, la probabilité que les N particules soient toutes du côté gauche est $(\frac{1}{2})^N$.

Pour un système macroscopique, $N \sim N_A \sim 10^{23}$ atomes, $(\frac{1}{2})^N$ est si faible qu'une calculatrice ne sait pas l'évaluer numériquement. Une fois qu'on a ouvert le robinet entre les deux bouteilles, la probabilité de revenir spontanément à un état où toutes les particules sont regroupées dans la bouteille de gauche est nulle en pratique.

VI- Les potentiels thermodynamiques

S et U ne sont pas des grandeurs facilement accessibles à l'expérience. En thermodynamique, il est souvent utile de fabriquer d'autres fonctions, tout aussi fondamentales, mais avec des variables plus commodes à mesurer, comme la pression, le volume ou la température

1- énergie libre $F(T,V)$:

On veut passer de $U(S,V) \rightarrow F(T,V)$ par exemple pour une expérience où les variables mesurées sont T et V.

Pour cela on pose $F=U-TS$

Ainsi $dF = dU - TdS - SdT = TdS - PdV - TdS - SdT = -PdV - SdT$

Les variables de F sont bien T et V.

2- enthalpie libre $G(T,P)$:

Rappel : l'enthalpie $H=U+PV$

Les variables naturelles de l'enthalpie sont S et P

En effet, $dH = dU + PdV + VdP = TdS - PdV + PdV + VdP = TdS + VdP$

On veut passer de $H(S,P) \rightarrow G(T,P)$ par exemple pour une expérience où les variables mesurées sont T et P.

Pour cela on pose $G=H-TS$

Ainsi $dG = \dots = VdP - SdT$: les variables de G sont bien T et P.

*On appelle ces fonctions « potentiels thermodynamiques » car on peut montrer qu'elles atteignent un **minimum à l'équilibre** en application directe du 2nd principe de la thermodynamique.*

SAVOIR

- *Enoncé du 2nd principe pour un système isolé*
- *Identité de la thermodynamique*
- *Définitions et variations d'entropie des sources de travail, de chaleur, des thermostats.*
- *Causes d'irréversibilité d'une transformation*

SAVOIR-FAIRE

- *Calculer la variation d'entropie du gaz parfait*
- *Calculer la variation d'entropie d'un liquide ou d'un solide supposé indéformable*
- *Faire le bilan de la variation d'entropie du système isolé en le décomposant en sous-systèmes*