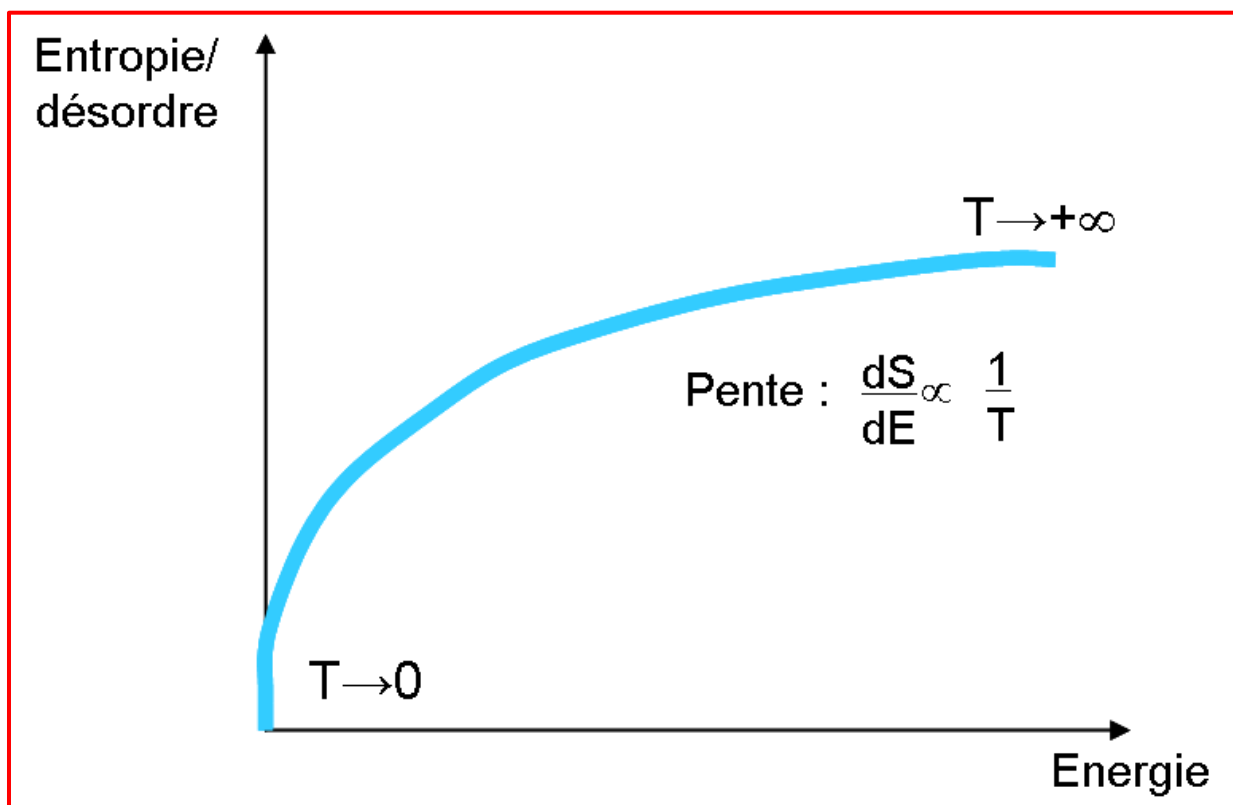


# CM – Thermodynamique et Transferts Thermiques

## Chapitre 5 : Entropie d'un système – Second principe de la Thermodynamique

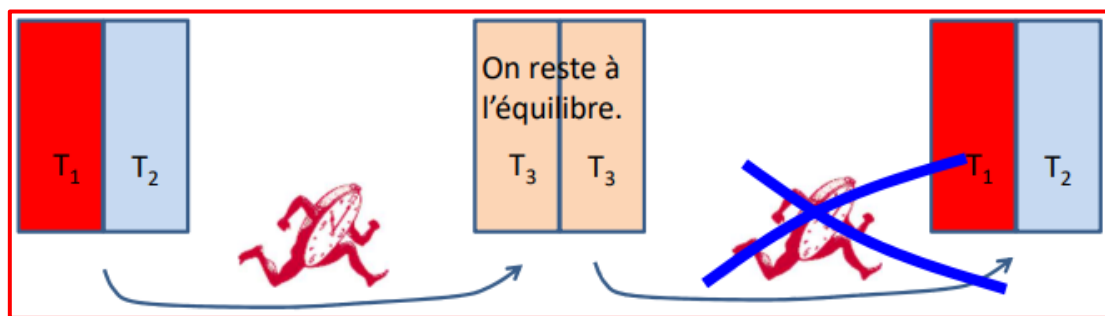


L'évolution, dans le sens biologique du terme, a un sens. On parle alors de « flèche du temps ». On pourrait se dire qu'il est possible d'aller dans l'autre sens mais cela est, à première vue, impossible. On peut alors se demander si quelque chose justifie le sens de la flèche du temps et quelle est la loi, le phénomène qui empêche de le faire.

## I- Première approche :

Le Premier principe de la Thermodynamique explique la variation de l'énergie interne  $\Delta U$  d'un système lors d'une transformation ( $\Delta U = W + Q$ ). Elle est utilisable pour des transformations réversibles ou irréversibles. C'est une notion qui deviendra fondamentale.

Le Principe zéro de la Thermodynamique établit l'équilibre thermique des systèmes. Il permet aussi de voir que la chaleur va spontanément d'un corps chaud à un corps froid et non l'inverse.



*Figure 1 - Schéma du Principe zéro de la Thermodynamique et de l'impossibilité de l'inverse*

On peut se demander pourquoi c'est le cas, puisque l'inverse respecterait aussi le Premier principe de la Thermodynamique (on a conservation de l'énergie). Il faut donc étudier le sens de l'évolution des transformations.

## **II- L'irréversibilité – Sens de l'évolution :**

### **1) Exemples macroscopiques :**

On considère plusieurs exemples de transformations irréversibles :

- On mélange du lait et du café à l'aide d'une cuillère. Il est impossible d'inverser le mélange entre les deux liquides en le remuant.
- On place un encrier ouvert dans de l'eau, laissant son encre s'échapper dans le second liquide. L'encre ne rentrera pas toute seule dans le flacon.
- On place une tasse de café sur une table, ce dernier se refroidissant en donnant de la chaleur à l'air ambiant. Il est impossible de chauffer le café en refroidissant l'air, donc en utilisant sa chaleur, puisque sa propagation va du chaud vers le froid.
- On prend une voiture allant à une vitesse  $v$ , donc possédant une énergie cinétique  $E_c$ . Si on décide de freiner en activant les freins, la voiture ralentit et les freins chauffent (par contact prolongé avec le disque des roues). On fournit du travail à la voiture ( $W < 0$ ) et elle produit de la chaleur ( $Q > 0$ ), ce qui fait aussi diminuer sa vitesse, donc son énergie cinétique. Cependant, on ne peut pas faire chauffer les freins pour générer un travail qui fera avancer la voiture ( $Q > 0$  et  $W < 0$ ). Le frottement est donc une énergie perdue.
- On prend une voiture qui s'écrase contre un mur, l'arrêtant net et détruisant son avant en partie. L'évolution en sens inverse est impossible car la voiture ne va pas se réparer toute seule en reculant.

Pourtant, ces transformations irréversibles n'empêchent pas que leurs inverses soient possibles puisque la variation d'énergie interne  $\Delta U$  serait la même.

### **2) Sources de chaleur – Sources de travail :**

On prend l'expérience de Joule qui permet à des pales dans de l'eau de tourner et de générer de la chaleur ( $Q < 0$ ) par le mouvement d'une masse le long d'un fil, fournissant un travail ( $W > 0$ ). Ici, le Premier principe de la Thermodynamique est bien vérifié et le système devient une source de chaleur.

On réalise maintenant l'inverse en chauffant l'eau du système, fournissant de la chaleur ( $Q > 0$ ). On s'attend alors que les pales bougent et permettent de faire remonter le poids, générant un travail ( $W < 0$ ). Or, le poids ne remonte pas si on fait chauffer l'eau. Un système ne peut donc pas fournir du travail uniquement avec de la chaleur : il faut d'autres conditions. Cependant, le Premier principe de la Thermodynamique est toujours vérifié même si les transformations inverses ne sont pas réalisables. Ceci a un lien avec l'irréversibilité des transformations.

### 3) Détente de Joule – Gay-Lussac et Première loi de Joule :

On prend l'expérience de Joule – Gay-Lussac qui utilise deux récipients connectés par un tuyau fermé par une vanne et dont l'un d'entre eux contient un gaz parfait. On ouvre la vanne et le gaz se répartit entre les deux enceintes. Le Premier principe de la Thermodynamique est toujours vérifié mais même en attendant suffisamment longtemps, on ne pourra pas retrouver tout le gaz dans le premier récipient et rien dans le second : la transformation est irréversible.

### 4) Un peu de statistique :

On considère quatre pièces d'un euro dont on fait à la suite un lancer. Chaque pièce peut tomber sur soit pile, soit face (soit 2 possibilités), il y a donc  $4^2 = 16$  configurations de résultats possibles dépendant de l'ordre du lancer et des pièces. En faisant toutes les configurations possibles, on obtient :

- Une configuration pour 4 piles et 0 faces.
- Quatre configurations pour 3 piles et 1 face.
- Six configurations pour 2 piles et 2 faces.
- Quatre configurations pour 1 pile et 3 faces.
- Une configuration pour 0 piles et 4 faces.

La configuration la plus probable est celle avec 2 piles et 2 faces, donc c'est celle où on a un équilibre.

### 5) Transformations irréversibles – Vision microscopique :

On considère deux bacs dans lesquels se trouvent respectivement des billes (représentant des particules). Le premier bac possède  $N_1 = 100$  billes et le second  $N_2 = 25$  billes. Il est possible de faire passer des billes d'un bac à l'autre, potentiellement plusieurs fois, le tout de façon aléatoire en changeant les bacs. Après 35 itérations, on a  $N_1 = 85$  billes et  $N_2 = 40$  billes. Après un nombre  $N$  d'itérations très supérieur au nombre de billes total, on a  $N_1 = 62$  billes et  $N_2 = 63$  billes. Finalement, on se dirige vers l'équilibre, c'est-à-dire l'état le plus probable, de façon spontanée et on y reste.

On remarque aussi que plus le nombre total de billes est grand, plus il est improbable que l'on ait toutes les billes dans un bac et rien dans l'autre (à partir de 1 000 billes, on atteint une probabilité de  $10^{-300}$ , ce qui est très improbable). Pour un nombre de billes équivalent à celui des particules d'un gaz ( $10^{23}$ ), on peut considérer que cette configuration est totalement improbable.

## 6) Température et énergie :

On considère deux bacs composés de billes représentant des molécules d'énergie cinétique  $\varepsilon_{i1}$  et  $\varepsilon_{i2}$ . Les bacs sont à des températures  $T_{i1}$  et  $T_{i2} > T_{i1}$  (donc  $\varepsilon_{i2} > \varepsilon_{i1}$ ). On met en contact les deux systèmes, permettant aux molécules qui les composent de pouvoir entrer en collision.

Lors d'une collision entre deux molécules d'énergie cinétique différente, il y a transfert d'énergie de la molécule la plus énergétique à celle la moins énergétique. De la même manière que les  $N$  changements de bacs de l'exemple précédent, on considère  $N$  collisions entre molécules d'énergies différentes. On arrivera finalement à un état d'équilibre où toutes les molécules ont la même énergie cinétique, donc la température des deux systèmes sera égale ( $T_{f1} = T_{f2}$ ). Si  $N$  est grand et que le nombre de chocs est grand, on finira toujours par avoir une égalité des températures, donc des énergies cinétiques des molécules ( $\varepsilon_{f1} = \varepsilon_{f2}$ ) : on se dirige spontanément vers l'équilibre et on y reste.

## 7) Ordre atomique dans un cristal :

On considère un cristal quelconque composé d'atomes. À l'état solide, les atomes sont parfaitement arrangés et il n'existe qu'une configuration possible pour les ranger de cette manière. L'ordre est maximal et le désordre est minimal. À l'état liquide, on est dans un état intermédiaire où quelques configurations existent pour ranger les atomes. À l'état gazeux, les atomes sont complètement désordonnés et il y a un grand nombre de configurations pour un désordre équivalent. L'ordre est alors minimal et le désordre maximal.

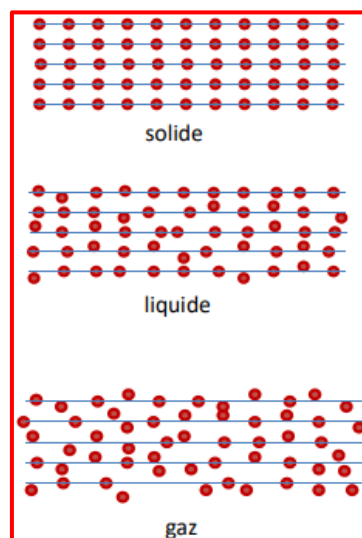


Figure 2 - Schéma de l'organisation d'un cristal suivant son état

De la même manière que l'on peut quantifier le degré d'ordre d'un système, on peut quantifier son degré de désordre, que l'on appelle aussi « entropie », notée  $S$ , qui est proportionnel au nombre de configurations possibles du système.

## 8) Entropie d'une pièce :

On considère une pièce de maison bien rangée. Tout objet à l'intérieur a une place, tout comme chaque molécule : son niveau d'ordre est élevé. On considère ensuite une autre chambre, où rien n'est rangé correctement. Pour aller vers une pièce rangée, il faut forcément apporter de l'énergie (on ne peut pas y aller spontanément). Les objets n'ont pas de place spécifique, elles peuvent être n'importe où, de même que les molécules.

Plus le nombre d'états microscopiques accessible d'un système est grand, plus ce système est désordonné, plus son entropie  $S$  est grande et plus sa structure est indéterminée. L'entropie  $S$  mesure donc le degré de désordre moléculaire d'un système.

## 9) Physique statistique :

Via la Physique statistique, on peut calculer l'entropie  $S$  par la relation :

$$S = k_B \ln \Omega$$

(avec  $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$  la constante de Boltzmann et  $\Omega$  le nombre de micro-états possibles que peut prendre le système). Pour déterminer l'entropie, il faut donc connaître le nombre  $\Omega$  de façons de réaliser l'état du système. Ceci ne sera pas traité dans ce cours.

Les processus les plus probables sont ceux pour lesquels l'entropie  $S$  d'un système isolé augmente, éventuellement reste constante. Ils sont tellement plus probables que les autres apparaissent comme interdits.

L'entropie  $S$  est une mesure du désordre à l'échelle microscopique. Un système isolé tend naturellement vers son état le plus probable, l'état d'équilibre, caractérisé par le maximum d'états microscopiques. Pour un système isolé, elle ne peut qu'augmenter ou rester constante si le système est déjà à l'équilibre. C'est le principe d'extremum : la variation élémentaire d'entropie  $dS$  d'un système isolé est supérieure ou égale à 0.

L'entropie  $S$  est donc une fonction d'état du système et est extensive.

### **III- Entropie et Second principe :**

Au XIX<sup>ème</sup> siècle, Sadi Carnot, Rudolf Clausius, Gustave-Adolphe Hirn et William Thomson (qui sera anobli en Lord Kelvin), ont participé à l'élaboration de ce Second principe. Initialement, il a été établi grâce à l'observation des machines thermiques, sans parler ni d'entropie  $S$ , ni de Physique statistique. Ilya Prigogine (1917 – 2003) a ensuite introduit un nouvel énoncé en 1950 qui utilise le mot « entropie » et les notions de Physique statistique.

On peut alors prévoir le sens des transformations et reconnaître le passé du futur. On peut donc prévoir si une machine thermique pourra marcher ou non.

#### **1) Définition du Second principe – Postulat :**

Le postulat du Second principe de la Thermodynamique est le suivant : « *Pour tout système thermodynamique fermé, il existe une fonction d'état extensive appelée entropie  $S$  qui suit le principe d'extremum ( $dS \geq 0$ ). Tout système thermodynamique subissant une transformation évolue vers un état d'équilibre, vers l'entropie  $S$  maximale.* ».

#### **2) Définition thermodynamique de l'entropie :**

Le Premier principe est toujours valable ( $dU = \delta W + \delta Q$ ) avec la variation élémentaire de travail qui vaut  $\delta W = -P_{ext} dV$ . Le but sera de donner un sens à la variation élémentaire de chaleur  $\delta Q$ .

Si le système est en équilibre avec son milieu extérieur, alors la température du système  $T_{système}$  est égale à celle de son milieu extérieur  $T_{ext}$ . Dans le cas contraire, le système échange de la chaleur avec le milieu extérieur, que l'on nommera  $\delta Q_e$  (d'indice  $e$  pour « échange »).

Si le système reçoit de la chaleur ( $\delta Q_e > 0$ ), la température du système augmente et l'entropie  $S$  aussi, donc sa variation d'entropie échangée  $\delta S_e$  est positive ( $\delta S_e > 0$ ) : le désordre augmente. Si le système fournit de la chaleur ( $\delta Q_e < 0$ ), la température du système diminue et l'entropie  $S$  aussi, donc sa variation d'entropie échangée  $\delta S_e$  est négative ( $\delta S_e < 0$ ) : le désordre diminue. On peut alors définir la quantité élémentaire de chaleur échangée  $\delta Q_e$  comme :

$$\delta Q_e = T_{ext} \delta S_e$$

Cependant, lors de phénomènes irréversibles tels que les mélanges (encre dans l'eau), les frottements (freinage d'une voiture) ou les pertes de chaleur (ampoule allumée), le désordre du système augmente donc son entropie  $S$  aussi. Il faut donc rajouter une autre entropie qui caractérise ces phénomènes irréversibles, que l'on nomme  $\delta S_c$  (créée),  $\delta S_p$  (produite) ou  $\delta S_{irr}$  (notations équivalentes correspondant à la variation élémentaire d'entropie des phénomènes irréversibles).

La variation élémentaire d'entropie totale  $dS$  est donc la somme des deux entropies précédentes :

$$dS = \delta S_e + \delta S_{irr}$$

L'entropie  $S$  est une fonction d'état mais pas les entropies échangées avec le milieu extérieur  $S_e$  (de signe algébrique quelconque) et des phénomènes irréversibles produite au sein du système  $S_{irr}$  (positive (donc transformation irréversible) ou nulle (donc transformation réversible) en vertu du principe d'extremum, donc la transformation est impossible si elle est négative). On peut alors réécrire le Premier principe de la Thermodynamique comme :

$$dU = \delta W + \delta Q = -P_{ext} dV + T_{ext} dS$$

On écrit aussi, pour avoir la variation élémentaire d'entropie  $dS$  en fonction des autres composantes, l'équation fondamentale de Gibbs :

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

### 3) Enoncé et inégalité de Clausius :

On considère un système isolé qui échange de la chaleur avec l'extérieur, donc qui échange aussi de l'entropie  $\delta S_e$ . Si la transformation est irréversible, le système évolue dans le sens où il y a création d'entropie et la variation d'entropie produite par le système  $\delta S_{irr}$  est strictement positive. Si la transformation est réversible, il n'y a pas création d'entropie et  $\delta S_{irr}$  est nulle.

Cela est résumé à travers l'inégalité de Clausius :

$$\Delta S = S_f - S_i \begin{cases} = \int_i^f \frac{\delta Q_e}{T_{ext}} \\ > \int_i^f \frac{\delta Q_e}{T_{ext}} \end{cases}$$



(le premier cas pour une transformation réversible et le second pour une transformation irréversible).

## **IV- Calculs de la variation d'entropie $\Delta S$ :**

### **1) Variation d'entropie d'un gaz parfait subissant une transformation réversible – Cas général :**

Dans le cas général, la variation d'entropie  $\Delta S$  correspond à la différence entre l'entropie à l'état final  $S_f$  et à l'état initial  $S_i$ , soit à l'intégrale sur toute la transformation de la variation élémentaire d'entropie  $dS$  (qui dépend de la chaleur élémentaire échangée  $\delta Q$  et de la température extérieure  $T_{ext}$ ) :

$$\Delta S = S_f - S_i = \int_i^f dS = \int_i^f \frac{\delta Q}{T_{ext}}$$

### **2) Variation d'entropie d'un gaz parfait subissant une transformation isotherme réversible :**

Dans le cas d'une transformation isotherme réversible, la température du système  $T$  est constante et vaut en tout temps celle de la température extérieure ( $T = T_{ext}$ ). On a donc :

$$\Delta S = \int_i^f \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} \int_i^f \delta Q = \frac{Q}{T}$$

### **3) Variation d'entropie d'un gaz parfait subissant une transformation isochore réversible :**

Dans le cas d'une transformation isochore réversible, le volume  $V$  du système est constant ( $V = cste \Rightarrow dV = 0$ ). Ainsi, on peut partir de la variation élémentaire d'énergie interne  $dU$  qui dépend de la capacité calorifique à volume constant  $C_V$  ( $dU = nC_V^M dT$ ) et que l'on peut réécrire en connaissant les écritures des échanges élémentaires de travail  $\delta W$  et de chaleur  $\delta Q$  ( $dU = \delta W + \delta Q = T dS - P dV$ ).

On a donc :

$$dU = nC_V^M dT = T dS - P dV = T dS \Leftrightarrow T dS = nC_V^M dT \Leftrightarrow dS = nC_V^M \frac{dT}{T}$$

$$\Rightarrow \Delta S = \int_i^f dS = nC_V^M \int_i^f \frac{dT}{T} = nC_V^M \ln \frac{T_f}{T_i} = nC_V^M \ln \frac{\frac{P_f V}{nR}}{\frac{P_i V}{nR}}$$

$$\Leftrightarrow \Delta S = nC_V^M \ln \frac{T_f}{T_i} = nC_V^M \ln \frac{P_f}{P_i}$$

(avec  $T = \frac{PV}{nR}$  via la loi des gaz parfaits).

#### 4) Variation d'entropie d'un gaz parfait subissant une transformation isobare réversible :

Dans le cas d'une transformation isobare réversible, la pression  $P$  du système est constante ( $P = \text{cste} \Rightarrow dP = 0$ ). Ainsi, on peut partir de la variation élémentaire d'enthalpie  $dH$  qui dépend de la capacité calorifique à pression constante  $C_p$  ( $dH = nC_p^M dT$ ) et que l'on peut réécrire en connaissant l'écriture de la variation élémentaires d'énergie interne  $dU$  ( $dH = dU + P dV = T dS - P dV + P dV = T dS$ ).

On a donc :

$$dH = nC_p^M dT = T dS \Leftrightarrow dS = nC_p^M \frac{dT}{T}$$

$$\Rightarrow \Delta S = \int_i^f dS = nC_p^M \int_i^f \frac{dT}{T} = nC_p^M \ln \frac{T_f}{T_i} = nC_p^M \ln \frac{\frac{V_f P}{nR}}{\frac{V_i P}{nR}}$$

$$\Leftrightarrow \Delta S = nC_p^M \ln \frac{T_f}{T_i} = nC_p^M \ln \frac{V_f}{V_i}$$

(avec  $T = \frac{PV}{nR}$  via la loi des gaz parfaits).

### 5) Variation d'entropie d'un gaz parfait subissant une transformation adiabatique réversible :

Dans le cas d'une transformation adiabatique réversible, la chaleur élémentaire échangée est nulle ( $\delta Q = 0$ ), donc en reprenant la formule du gaz général, on obtient une variation d'entropie  $\Delta S$  nulle :

$$\Delta S = S_f - S_i = \int_i^f dS = \int_i^f \frac{0}{T_{ext}} = 0$$

On dit aussi que la transformation est isentropique (à entropie  $S$  constante).

### 6) Variation d'entropie d'un gaz parfait subissant une transformation irréversible :

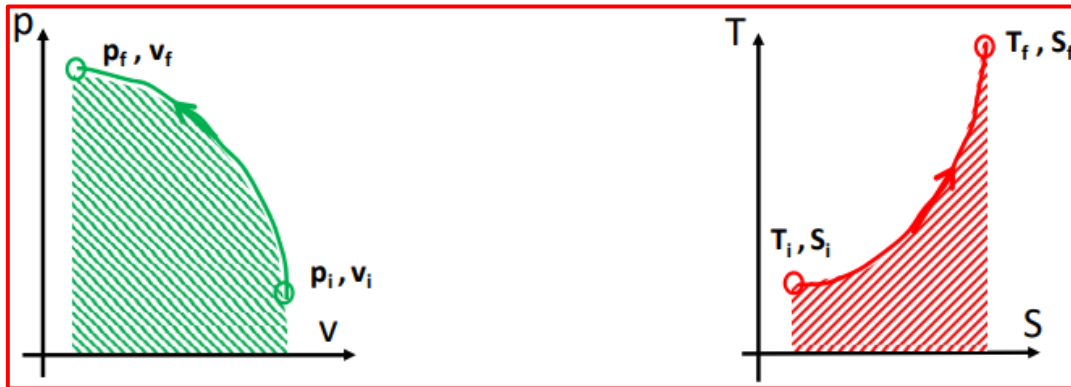
On considère l'expérience de la détente de Gay-Lussac pour un gaz parfait. Dans cette expérience, la détente est irréversible et on constate que la variation d'énergie interne du système  $\Delta U$  est nulle car la variation de température  $\Delta T$  du système est nulle ( $\Delta U = nC_V^M \Delta T = W + Q = 0$ ). Cependant, le système ne peut être caractérisé qu'à son état initial et final et, au cours de la transformation, son irréversibilité empêche de connaître sa variation complète au cours du temps. Or, l'entropie  $S$  est une fonction d'état, donc sa variation ne dépend que de l'état initial et final de la transformation. On peut donc tout à fait imaginer une transformation isotherme réversible qui possède la même variation et dont on peut calculer la variation d'entropie :

$$dS_{Gay-Lussac} = \frac{\delta Q_{isoth.rev.}}{T} \Rightarrow \Delta S_{Gay-Lussac} = \frac{Q_{isoth.rev.}}{T}$$

## V- Représentation graphique de la chaleur échangée :

La représentation graphique n'est possible que pour des transformations réversibles. Pour le travail  $W$ , on peut obtenir sa valeur graphiquement grâce à l'aire sous la courbe de la transformation dans un diagramme de Clapeyron ( $\delta W = -P dV \Rightarrow W = - \int_{V_i}^{V_f} P dV$ ).

De même, si on regarde l'évolution graphique de la transformation dans un diagramme montrant la température  $T$  en fonction de l'entropie  $S$ , appelé aussi diagramme « entropique », l'aire sous la courbe vaudra cette fois-ci la chaleur  $Q$  échangée par le système ( $\delta Q = T dS \Rightarrow Q = \int_{S_i}^{S_f} T dS$ ).



*Figure 3 - Représentation graphique du travail dans un diagramme de Clapeyron (à gauche) et de la chaleur dans un diagramme entropique (à droite)*