

TH3 - Second principe, bilan d'entropie.

Table des matières

1	Irréversibilité en Thermodynamique	1
1.1	Détente de Joule Gay-Lussac	1
1.2	Mise en contact thermique de deux systèmes	2
1.3	Évolutions réversibles et irréversibles (rappels)	3
1.4	Quelques causes d'irréversibilité	3
2	Le deuxième principe de la thermodynamique	3
2.1	Énoncé	3
2.2	Cas d'une évolution isotherme réversible	4
2.3	Évolution isentropique	4
3	Entropie des gaz parfaits	5
3.1	Expression de l'entropie d'un gaz parfait	5
3.2	Loi de Laplace	6
3.3	Retour sur la détente de Joule Gay-Lussac	6
4	Entropie des phases condensées	6
5	Entropie de transition de phase	7
6	Interprétation statistique de l'entropie	7

1 Irréversibilité en Thermodynamique

1.1 Détente de Joule Gay-Lussac

Considérons un gaz parfait à l'état initial d'équilibre (P_0, T_0, V_0) dans une enceinte aux parois calorifugées ($Q = 0$) et indéformables ($W = 0$). Il est séparé d'un volume V_0 de vide par un robinet maintenu fermé jusqu'au début de la transformation. Ce robinet est brusquement ouvert, mettant ainsi un volume $2V_0$ à la disposition du gaz (figure 1).

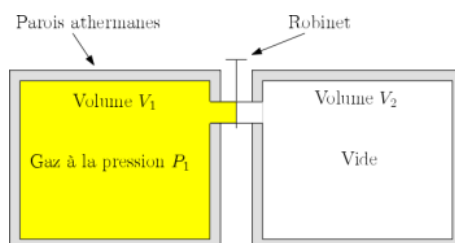


Figure 1 – Principe de la détente de Joule Gay-Lussac

Nous savons, en exploitant le premier principe de la thermodynamique, que cette transformation se fait à énergie interne constante :

$$\Delta U = W + Q = 0$$

L'énergie interne d'un gaz parfait ne dépendant que de la température, on en déduit que $\Delta U = C_V \Delta T = 0$, soit

$$T_F = T_I = T_0$$

L'équation d'état des gaz parfaits nous permet ensuite de trouver que

$$P_F = \frac{P_0 V_I}{V_F} = \frac{P_0 V_0}{2V_0} = \frac{P_0}{2}$$

L'état final d'équilibre est donc $(\frac{P_0}{2}, T_0, 2V_0)$

Rien n'interdit d'imaginer la transformation inverse : les molécules du gaz qui occupent le volume $2V_0$ se regroupent spontanément dans le volume V_0 . Tout ce que le premier principe apporte sur cette transformation est qu'elle se fait à énergie interne constante. Il ne l'interdit pas. Or, on observe jamais ce type de phénomène dans la nature. Il manque un principe qui empêche la réversibilité de la détente de Joule Gay-Lussac.

A ce stade de la présentation, la thermodynamique est incomplète : le premier principe ne rend pas compte de l'impossibilité de renverser le cours du temps pour une transformation irréversible.

1.2 Mise en contact thermique de deux systèmes

Considérons deux systèmes dans une enceinte aux parois calorifugées et indéformables. Imaginons qu'ils soient séparés par une paroi indéformable qui permet les échanges de chaleur à partir du début de la transformation. Le premier système à une température T_1 et le deuxième une température T_2 . On suppose que $T_2 > T_1$.

Appliquons le premier principe aux deux systèmes réunis :

$$\Delta U = W + Q = 0$$

du fait des propriétés de l'enceinte. Or

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = W_1 + Q_1 + W_2 + Q_2 = Q_1 + Q_2$$

car $W_1 = W_2 = 0$ la paroi de séparation avec le milieu extérieur étant indéformable. On a donc finalement

$$Q_1 = -Q_2$$

Ainsi, a priori, on pourrait aussi bien avoir $Q_2 > 0$, ce qui revient à avoir un transfert de la source froide vers la source chaude, que $Q_1 > 0$. Seule l'expérience indique le sens de cette échange qui est bien sûr $Q_2 < 0$.

1.3 Évolutions réversibles et irréversibles (rappels)

Définition d'une transformation quasi-statique et d'une transformation réversible

Une **transformation quasi-statique** est une transformation qui se fait par une succession continue d'états d'équilibre interne du système, elle est donc lente.

Une **transformation réversible** est une transformation quasi-statique pour laquelle il y a possibilité d'évolution exacte dans le sens inverse du système et du milieu extérieur, en repassant par les mêmes états d'équilibres, mais en sens inverse. Ce type de transformation est impossible à réaliser physiquement, mais on peut s'en approcher. Une transformation quasi-statique n'est pas forcément réversible (en présence de frottements par exemple).

1.4 Quelques causes d'irréversibilité

La non-homogénéité (de température, de concentration). L'expérience montre qu'un système a toujours tendance à évoluer vers un état plus homogène. Par contre, on observe jamais d'évolution spontanées dans le sens de l'augmentation des inhomogénéités. Exemples : diffusion d'un parfum, homogénéisation de la température d'une pièce... (Le parfum ne retourne pas dans le flacon, et la chaleur ne retourne pas vers le radiateur.)

Les phénomènes dissipatifs. Exemples de phénomènes dissipatifs : frottements, effet Joule...
Les réactions chimiques

2 Le deuxième principe de la thermodynamique

2.1 Énoncé

Entropie et second principe

Pour tout système thermodynamique (Σ), il existe une fonction appelée entropie et notée S telle que

i) L'entropie est une fonction d'état extensive c'est-à-dire additive pour toute partition de (Σ) en deux sous-systèmes disjoints (Σ_1) et (Σ_2)

$$S_{\Sigma} = S_{\Sigma_1} + S_{\Sigma_2}$$

ii) Au cours de l'évolution d'un système d'un état initial I à un état final F, recevant le transfert thermique algébrique Q et dont la surface est à la température T_S , la variation d'entropie $\Delta S = S_F - S_I$ s'écrit :

$$\Delta S = S_e + S_c$$

où $S_e = \frac{Q}{T_S}$ est l'entropie échangée

et $S_c \geq 0$ est l'entropie créée strictement positive en présence d'irréversibilité mais nulle dans la cas d'une évolution réversible.

En conséquence, au cours de l'évolution d'un **système isolé** ($Q = 0$) d'un état initial I à un état final F, l'entropie ne peut qu'augmenter

$$\Delta S = S_c \geq 0$$

Si cette évolution est réversible, l'entropie de ce système reste constante.
Pour un système isolé (donc calorifugé), le premier principe s'écrit

$$\Delta(E + U) = 0$$

alors que le deuxième principe se traduit par

$$\Delta S \geq 0$$

Contrairement à l'énergie $E + U$ qui est une grandeur conservative, l'entropie est une **grandeur non conservative** ; elle croît lorsque le temps s'écoule du passé vers le futur et introduit donc en physique la flèche du temps.

Définition d'une source de chaleur ou thermostat

Une source de chaleur, encore appelée thermostat, est un système fermé n'échangeant aucun travail et capable d'échanger de la chaleur sans que sa température T_S varie.

Un système s'approche d'autant mieux d'une source de chaleur qu'il est grand.

Quand le système est en contact avec un thermostat, la température T_S de sa frontière est constante et égale à celle du thermostat.

2.2 Cas d'une évolution isotherme réversible

Considérons une évolution isotherme réversible ($T = T_S = \text{constante}$), donc à fortiori quasi-statique et mécaniquement réversible (sans frottements), l'entropie créée est nulle et on obtient :

$$\Delta S = \frac{Q}{T}$$

Nous voyons sur cette formule que le deuxième principe fait jouer un rôle différent au travail et au transfert thermique : un transfert thermique seul fait varier l'entropie alors qu'un travail effectué réversiblement seul ne modifie pas l'entropie.

2.3 Évolution isentropique

Considérons une évolution **réversible** ($S_c = 0$) et **adiabatique** ($S_e = 0$), on obtient donc :

$$\Delta S = 0$$

On parlera d'évolution **isentropique**.

3 Entropie des gaz parfaits

3.1 Expression de l'entropie d'un gaz parfait

Entropie d'un gaz parfait

L'entropie d'un système fermé de n moles d'un gaz parfait est donnée en fonction des variables (T, P) par l'expression :

$$S(T, P) = C_P \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) - nR \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) + S_0$$

où $S_0 = S(T_0, P_0)$ et $C_P = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1}$.

On en déduit les trois expressions possibles de la variation d'entropie d'un gaz parfait entre un état initial (T_I, P_I, V_I) et un état final (T_F, P_F, V_F) :

$$\Delta S = nR \left(\frac{\gamma}{\gamma - 1} \ln \left(\frac{T_F}{T_I} \right) - \ln \left(\frac{P_F}{P_I} \right) \right) \quad (1)$$

$$\Delta S = nR \left(\frac{1}{\gamma - 1} \ln \left(\frac{T_F}{T_I} \right) + \ln \left(\frac{V_F}{V_I} \right) \right) \quad (2)$$

$$\Delta S = \frac{nR}{\gamma - 1} \left(\ln \left(\frac{P_F}{P_I} \right) + \gamma \ln \left(\frac{V_F}{V_I} \right) \right) \quad (3)$$

Démonstration :

Ecrivons les équations d'état dans l'état final et l'état initial :

$$\text{état initial : } P_I V_I = nRT_I \quad (4)$$

$$\text{état final : } P_F V_F = nRT_F \quad (5)$$

En partant de (1), sachant que $\frac{P_F}{P_I} = \frac{T_F V_I}{T_I V_F}$, on obtient (2) :

$$\Delta S = nR \left(\frac{\gamma}{\gamma - 1} \ln \left(\frac{T_F}{T_I} \right) - \ln \left(\frac{T_F V_I}{T_I V_F} \right) \right) = nR \left(\underbrace{\left(\frac{\gamma}{\gamma - 1} - 1 \right)}_{\frac{1}{\gamma - 1}} \ln \left(\frac{T_F}{T_I} \right) + \ln \left(\frac{V_F}{V_I} \right) \right)$$

En partant de (1), sachant que $\frac{T_F}{T_I} = \frac{P_F V_F}{P_I V_I}$, on obtient (3) :

$$\Delta S = nR \left(\frac{\gamma}{\gamma - 1} \ln \left(\frac{P_F V_F}{P_I V_I} \right) - \ln \left(\frac{P_F}{P_I} \right) \right) = nR \left(\underbrace{\left(\frac{\gamma}{\gamma - 1} - 1 \right)}_{\frac{1}{\gamma - 1}} \ln \left(\frac{P_F}{P_I} \right) + \frac{\gamma}{\gamma - 1} \ln \left(\frac{V_F}{V_I} \right) \right)$$

3.2 Loi de Laplace

Lors d'une évolution isentropique (adiabatique réversible) d'un gaz parfait, on a :

$$(3) \Rightarrow \Delta S = \frac{nR}{\gamma - 1} \left(\ln \left(\frac{P_F}{P_I} \right) + \gamma \ln \left(\frac{V_F}{V_I} \right) \right) = 0 \Rightarrow \ln \left(\frac{P_F V_F^\gamma}{P_I V_I^\gamma} \right) = 0$$

On en déduit la Loi de Laplace :

$$P_I V_I^\gamma = P_F V_F^\gamma = P V^\gamma \quad \text{où } (P, V) \text{ est un état quelconque en cours de transformation}$$

3.3 Retour sur la détente de Joule Gay-Lussac

Revenons sur la détente de Joule Gay-Lussac et calculons la variation d'entropie du gaz lors de cette détente :

$$(2) \Rightarrow \Delta S = nR \left(\frac{1}{\gamma - 1} \ln \left(\frac{T_F}{T_I} \right) + \ln \left(\frac{V_F}{V_I} \right) \right) = nR \ln(2)$$

De plus, il n'y a pas d'échange de chaleur avec l'extérieur donc $Q = 0$, on en déduit :

$$S_e = 0$$

Ce qui implique :

$$S_c = \Delta S = nR \ln \left(\frac{2V_0}{V_0} \right) = nR \ln(2)$$

L'entropie créée est bien positive, ce qui traduit la caractère irréversible de la détente de Joule Gay-Lussac.

4 Entropie des phases condensées

Pour ce qui est des phases condensées (solides ou liquides), vous avons déjà vu au chapitre précédent que leur volume est suffisamment faible pour qu'on puisse souvent en première approximation négliger PV devant U , d'où :

$$H \simeq U \quad C_P \simeq C_V \simeq C$$

Entropie d'une phase condensée

L'entropie d'une phase condensée ne dépend que de T et a pour expression :

$$S(T) = C_P \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + S_0$$

où $S_0 = S(T_0)$ et C_P est la capacité thermique à pression constante de la phase condensée.

La variation d'entropie d'une phase condensée ne dépend donc que de la température finale T_F et de la température initiale T_I et s'écrit :

$$\Delta S = C_P \ln \left(\frac{T_F}{T_I} \right)$$

5 Entropie de transition de phase

Nous avons vu au chapitre précédent que pour une transition de phase $1 \rightarrow 2$, on appelle **enthalpie de transition de phase** $h_{1 \rightarrow 2}(T)$ à la température T , notée aussi $\ell_{1 \rightarrow 2}(T)$, la variation d'enthalpie de l'unité de masse de corps pur lors de la transition de phase $1 \rightarrow 2$ à la température T et à la pression d'équilibre des deux phases $P = \Pi(T)$:

$$\ell_{1 \rightarrow 2}(T) = h_2(T) - h_1(T) = \Delta h_{1 \rightarrow 2}(T)$$

Considérons la transformation qui fait passer une masse m d'un corps pur sous deux phases, de l'état 1 à l'état 2, à T et P constants :

$$\Delta H_{1 \rightarrow 2} = m\ell_{1 \rightarrow 2} = Q$$

En appliquant maintenant le deuxième principe, l'évolution étant réversible et isotherme à $T_S = T = \text{cst}$, on peut écrire :

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{m\ell_{1 \rightarrow 2}}{T}$$

Finalement, en divisant cette expression par m , on trouve l'**entropie de transition de phase** :

$$\Delta s_{1 \rightarrow 2}(T) = s_2(T) - s_1(T) = \frac{\ell_{1 \rightarrow 2}(T)}{T}$$

6 Interprétation statistique de l'entropie

Entropie statistique et formule de Boltzmann

L'entropie d'un système thermodynamique **isolé** peut s'exprimer, à l'échelle microscopique, par la **formule de Boltzmann** :

$$S = k_B \ln \Omega$$

où Ω désigne le nombre de configurations microscopiques accessibles au système, et k_B la constante de Boltzmann : $k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$.

Cette relation montre que l'entropie augmente avec le nombre de configurations microscopiques possibles. Ainsi, plus Ω est grand, plus le système peut être réalisé de façons différentes à l'échelle microscopique, et moins son état précis est connu.

L'entropie peut donc être interprétée comme une mesure du **manque d'information** sur l'état microscopique du système, ou encore comme une mesure du **désordre** moléculaire.

On peut s'interroger sur la présence du logarithme dans cette expression. Elle s'explique par le fait que l'entropie est une grandeur **extensive**, c'est-à-dire additive.

Considérons deux systèmes indépendants Σ_1 et Σ_2 . Le système total $\Sigma = \Sigma_1 + \Sigma_2$ possède un nombre de configurations donné par :

$$\Omega = \Omega_1 \Omega_2$$

car un état microscopique de Σ correspond à l'association d'un état de Σ_1 et d'un état de Σ_2 . On obtient alors :

$$\ln \Omega = \ln \Omega_1 + \ln \Omega_2$$

Cette propriété garantit que l'entropie vérifie bien :

$$S = S_1 + S_2$$

ce qui justifie le choix du logarithme dans la formule de Boltzmann.