

Introduction : Insuffisance du premier principe

Application : On place, dans un calorimètre de capacité thermique négligeable, deux solides S_1 et S_2 de capacité thermique C_1 et C_2 . On envisage la transformation hypothétique suivante :

- à l'état initial, les deux corps sont à la température initiale T_i .
- à l'état final, les deux corps sont aux températures respectives T_1 et T_2 tel que $T_2 > T_i > T_1$.

On note Q_1 le transfert thermique reçu par le corps 1 et Q_2 le transfert thermique reçu par le corps 2.

1) Déterminer les expressions de Q_1 et de Q_2 en appliquant le premier principe à S_1 puis à S_2 . Quels sont les signes de Q_1 et Q_2 ?

2) Appliquer le premier principe au système $S = \{S_1 + S_2\}$ pour déterminer la relation entre Q_1 et Q_2 . Comment interpréter cette transformation ?

3) Le premier principe de la thermodynamique empêche-t-il une telle transformation ? Conclure.

Correction :

1) En appliquant le premier principe au solide 1 :

$$\Delta U_1 + \Delta E_{c1} = Q_1 + W_1$$

$$\Delta U_1 = Q_1 \Leftrightarrow Q_1 = C_1(T_1 - T_i) < 0$$

Et pour le solide 2 :

$$Q_2 = C_2(T_2 - T_i) > 0$$

2) En appliquant le premier principe à l'ensemble :

$$\Delta U_{1+2} = 0 \text{ (car le calorimètre est adiabatique)}$$

$$\Delta U_{1+2} = Q_1 + Q_2 = 0 \Leftrightarrow Q_1 = -Q_2$$

Le corps 1 se refroidit pour réchauffer le corps 2.

3) Le premier principe autorise cette transformation alors qu'on sait qu'elle ne se déroule pas dans ce sens, d'où la nécessité d'une deuxième principe.

I] Irréversibilité et second principe**1. Causes de l'irréversibilité d'une transformation**

Pour qu'une transformation soit réversible, il faut qu'elle soit :

- **Mécaniquement réversible**, c'est-à-dire suffisamment lente pour que le système soit à tout moment en équilibre mécanique avec son environnement, ce qui implique qu'à tout instant la pression dans le système est uniforme et égale à la pression extérieure apparente.

- **Thermiquement réversible**, c'est-à-dire suffisamment lente pour que le système soit à tout moment en équilibre thermique avec son environnement, ce qui implique qu'à tout instant la température du système est uniforme et égale à la température extérieure.

On peut alors identifier les causes d'irréversibilité :

- Les inhomogénéités de température, de pression et de concentration.
- Les frottements qui sont naturellement dans le sens opposé au mouvement.
- L'effet Joule : la chaleur dissipée ne peut pas être transformée en travail électrique.
- Les transformations chimiques...

2. Enoncé du second principe

Il existe une fonction d'état S appelée **entropie**, extensive, s'exprimant en $J.K^{-1}$, dont les variations au cours d'une transformation d'un système fermé s'écrivent comme la somme d'un terme d'échange et d'un terme de création :

$$\Delta S = S_{\text{échangée}} + S_{\text{créée}} \quad \text{ou} \quad dS = \delta S_{\text{échangée}} + \delta S_{\text{créée}}$$

Il n'y a pas d'échange d'entropie par travail, mais seulement par transfert thermique. Lors d'une transformation monotherme au contact d'un thermostat à température T_{ext} .

$$S_{\text{échangée}} = \frac{Q}{T_{\text{ext}}} \quad \text{ou} \quad \delta S_{\text{échangée}} = \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}}$$

L'entropie n'est pas une grandeur conservative : elle peut être créée mais pas détruite :

$$S_{\text{créée}} \geq 0 \quad \text{ou} \quad \delta S_{\text{créée}} \geq 0$$

Les transformations réversibles sont celles qui se font sans création d'entropie.

Remarques :

- *L'entropie est une fonction d'état, sa variation ne dépend donc que de l'état initial et de l'état final. En revanche, l'entropie échangée et l'entropie créée dépendent de la façon dont la transformation est réalisée, cela se retrouve dans les notations.*
- *On peut comprendre le lien entre création d'entropie et réversibilité : si une transformation crée de l'entropie, alors la transformation inverse, repassant par les mêmes états intermédiaires, détruirait de l'entropie... ce qui est interdit par le second principe.*

Application : Quelques cas particuliers.

- 1) Que dire de l'entropie d'un système isolé ?
- 2) Que dire de l'entropie d'un système au cours d'une transformation adiabatique et réversible ?
- 3) Peut-on réaliser une transformation irréversible au cours de laquelle l'entropie du système diminue ?

- 1) Elle ne peut qu'augmenter, quelle que soit la transformation.
- 2) Elle est constante.
- 3) Oui, s'il cède un transfert thermique tel que $|Q| > T_{\text{ext}} S_{\text{créée}}$

3. Interprétation microscopique

L'interprétation microscopique de l'entropie a été formulée par Ludwig Boltzmann à la fin du XIXe siècle. D'abord marginalisé, Boltzmann a vu ses idées pleinement reconnues après sa mort, lorsque les expériences ont confirmé le lien profond entre entropie et comportement statistique des systèmes physiques.

En thermodynamique statistique, on appelle **micro-état** d'un système la donnée de la position et de la vitesse de toutes les molécules qui le constituent (description microscopique) et **macro-état**, la donnée d'un nombre suffisant de variables d'état thermodynamiques permettant de le caractériser complètement (description macroscopique).

L'entropie d'un système thermodynamique isolé est donnée par la formule de Boltzmann :

$$S = k_B \ln(\Omega)$$

- Ω est le nombre de micro-états compatibles avec le macro-état du système.
- $k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ est la constante de Boltzmann.

Ainsi, plus l'entropie est élevée, moins on connaît le micro-état du système ... puisqu'il y a plus de « choix » possibles. L'entropie mesure donc le manque d'informations sur le micro-état apportées par la connaissance du macro-état. On dit couramment que l'entropie « mesure le désordre » au sein du système : plus le système est ordonné à l'échelle microscopique (p.ex. un solide cristallin plutôt qu'un gaz), plus son entropie sera plus faible. Le fait que l'entropie d'un système isolé ne puisse qu'augmenter signifie qu'il évolue spontanément vers le macro-état le plus probable microscopiquement.

II] Expression de la variation d'entropie pour différents systèmes

1. Identité thermodynamique

Considérons une transformation **réversible, infinitésimale et sans travail autre que celui des forces de pression**.

Le premier principe s'écrit :

$$dU + dE_{\varepsilon} = \delta Q + \delta W_p = \delta Q - P_{ext} dV \underset{Rev}{=} \delta Q - PdV$$

Le second principe s'écrit :

$$dS = \frac{\delta Q}{T_{ext}} + \delta S_{créée} \underset{Rev}{=} \frac{\delta Q}{T}$$

En substituant δQ , il vient :

$$dU = TdS - PdV$$

Cette relation, appelée identité thermodynamique, est toujours valable sous les hypothèses posées quelle que soit la transformation considérée.

Remarque : L'identité thermodynamique a été démontrée en supposant une transformation réversible mais elle est valable pour tout type de transformation car l'expression obtenue ne fait intervenir que des fonctions d'états.

2. Variation d'entropie d'une phase condensée

Une phase condensée idéale évolue toujours de manière isochore donc $dV = 0$. Ainsi :

$$dU \underset{IT}{=} TdS \underset{PC}{=} CdT \Leftrightarrow dS = \frac{C}{T}dT$$

Par intégration entre un état initial I et un état final F :

$$\Delta S_{PC} = \int_{S_I}^{S_F} dS = C \int_{T_I}^{T_F} \frac{dT}{T} = C \ln\left(\frac{T_F}{T_I}\right)$$

3. Variation d'entropie d'un gaz parfait

L'identité thermodynamique s'écrit pour un gaz parfait :

$$dU \underset{IT}{=} TdS - PdV \underset{GP}{=} C_V dT = \frac{nR}{\gamma-1} dT$$

En isolant dS :

$$dS = \frac{nR}{\gamma-1} \frac{1}{T} dT + nR \frac{dV}{V}$$

Par intégration entre un état initial I et un état final F , il vient :

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

Remarque : On peut exprimer la variation d'entropie du gaz parfait en fonction de (T, P) ou (P, V) en injectant la loi des gaz parfait dans l'expression obtenue, exemple :

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

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

D'où :

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

Un raisonnement analogue permet d'aboutir à la troisième expression.

4. Loi de Laplace

Au cours d'une transformation **adiabatique** et **réversible** d'un **gaz parfait** :

$$PV^\gamma = cte \quad TV^{\gamma-1} = cte \quad T^\gamma P^{1-\gamma} = cte$$

La valeur des constantes est déterminée par l'état initial de la transformation.

Preuve : Une transformation adiabatique et réversible étant isentropique, on démontre la loi de Laplace à partir de l'expression de l'entropie d'un gaz parfait :

$$\Delta S_{GP} = \frac{nR}{\gamma-1} \ln\left(\frac{P_F}{P_I}\right) + nR \frac{\gamma}{\gamma-1} \ln\left(\frac{V_F}{V_I}\right) \stackrel{\text{iso-S}}{=} 0$$

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

Les autres formes de la loi de Laplace s'établissent à partir des autres expressions de l'entropie, ou en passant de l'une à l'autre par l'équation d'état des gaz parfaits.

Application : Champagne ! (<https://www.youtube.com/watch?v=D65X4unyuxU>)

A l'ouverture d'une bouteille de champagne à la température $T_i = 10^\circ\text{C}$, un panache blanc se forme. Le gaz présent dans la bouteille est composé principalement de dioxyde de carbone (gaz supposé parfait avec $\gamma = 1,3$) mais contient aussi de l'eau. Il est initialement sous une pression d'environ $P_i = 6,0 \text{ bar}$ et au moment de l'éjection du bouchon, il subit une détente rapide jusqu'à $P_f = 1,0 \text{ bar}$.

1) Proposer un modèle pour caractériser la détente subit par le gaz.

2) Estimer la température T_f du gaz à l'issue de la détente. Conclure sur la validité des hypothèses du modèle utilisé.

Correction :

1) On suppose en première approximation une détente adiabatique et réversible.

2) On applique la loi de Laplace :

$$T_1^\gamma P_1^{1-\gamma} = T_2^\gamma P_2^{1-\gamma}$$

$$T_2^\gamma = T_1^\gamma \left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{1-\gamma} \Leftrightarrow T_2 = T_1 \left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$$

$$T_2 = 283 \times 6^{\frac{1-1,3}{1,3}} = 187 \text{ K} = -85^\circ\text{C}$$

On constate que la température finale est inférieure à la température de fusion de l'eau à pression atmosphérique, ce qui pourrait expliquer le panache blanc. Cependant cette température n'est pas réaliste. Pour faire ce calcul, on a supposé une transformation réversible, ce qui n'est pas le cas.

III] Exemples de bilan d'entropie**Application :** Thermalisation

Considérons un solide de masse m et capacité thermique massique c , initialement à la température T_1 que l'on place à l'air libre, de température T_0 , jouant le rôle de thermostat.

Appliquer le premier et le deuxième principe pour montrer que cette transformation est irréversible. Exprimer l'entropie créée.

Correction :

Transfert thermique algébrique reçu par le solide :

$$\Delta H = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{1er P}}}{Q} = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{solide}}}{mc(T_0 - T_1)}$$

Bilan d'entropie :

$$\Delta S = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{2nd P}}}{\frac{Q}{T_0}} + \underset{\substack{\uparrow \\ \text{solide}}}{S_{\text{cr}}} = mc \ln \frac{T_0}{T_1}$$

d'où on déduit

$$S_{\text{cr}} = mc \left(\ln \frac{T_0}{T_1} - 1 + \frac{T_1}{T_0} \right) = mc \left(-\ln \frac{T_1}{T_0} + \frac{T_1}{T_0} - 1 \right)$$

Or on sait que $\forall x > 0, \ln x \leq x - 1$ d'où

$$-\ln \frac{T_1}{T_0} + \frac{T_1}{T_0} - 1 \geq 0.$$

Conclusions :

► dès que $T_1 \neq T_0$, S_{cr} ne peut pas être nul donc la thermalisation est irréversible ... on s'en doutait.

Application : Comparaison entre deux compressions

On cherche à comparer deux compressions de $n = 2 \times 10^{-3}$ mol d'un gaz parfait se trouvant dans un cylindre fermé par un piston pouvant coulisser librement. Les deux compressions vont d'un état 1 ($P_1 = 1$ bar, $V_1 = 50$ cm³) vers un état 2 ($P_2 = \alpha P_1 = 20$ bar, $V_2 = \frac{V_1}{\alpha} = 2,5$ cm³) et sont monothermes, au contact d'un thermostat à température $T_0 = T_1 = T_2 = 20$ °C.

Première méthode : Compression réversible

1) Justifier que la compression est isotherme mais ne peut être monobare. Comment un opérateur peut-il réaliser « concrètement » cette compression ?

2) Déterminer le travail W fourni au gaz et le transfert thermique Q qu'il reçoit.

3) Calculer sa variation d'entropie et interpréter son signe.

Seconde méthode : Compression monobare

Cette fois, l'opérateur appuie sur le piston avec une force constante, si bien que le gaz perçoit une pression extérieure apparente constante.

4) Que vaut cette pression apparente ?

5) Déterminer le travail W' fourni au gaz, le transfert thermique Q' qu'il reçoit, sa variation d'entropie et l'entropie S'_c créée au cours de la transformation. Les comparer au cas précédent.

6) Quelle relation observe-t-on entre W, W' et S'_c ?

Correction :

1 Réversible implique thermiquement réversible, donc $T = T_{\text{ext}} = \text{cte}$. Le volume diminue mais la température reste constante, c'est donc que la pression du gaz doit augmenter progressivement. Il y a équilibre mécanique à tout instant, donc la pression extérieure apparente augmente aussi. L'opérateur doit donc augmenter progressivement la force qu'il exerce sur le piston pour que celui-ci continue à avancer très lentement, pour laisser le temps aux échanges thermiques d'avoir lieu.

2 Travail des forces de pression au cours d'une transformation isotherme :

$$W = -nRT_0 \int \frac{dV}{V} = +nRT_0 \ln \alpha = 15 \text{ J}.$$

Bilan d'énergie interne :

$$\Delta U \underset{\substack{\uparrow \\ \text{1er P}}}{=} Q + W \underset{\substack{\uparrow \\ \text{GP isoT}}}{=} 0 \quad \text{d'où} \quad Q = -nRT_0 \ln \alpha = -15 \text{ J}.$$

3 Avec l'expression de l'entropie en T et P ,

$$\Delta S = -nR \ln \frac{P_2}{P_1} = -nR \ln \alpha = -0,05 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

On trouve $\Delta S < 0$ ce qui est normal car le gaz cède du transfert thermique, donc de l'entropie, et qu'il n'y a pas de création pour « compenser ».

4 Équilibre mécanique dans l'état final, donc la pression apparente est forcément égale à $P_2 = \alpha P_1$.

5 Travail des forces pressantes au cours d'une transformation monobare :

$$W' = -P_2(V_2 - V_1) = -\alpha P_1 \left(\frac{1}{\alpha} - 1 \right) V_1 = (\alpha - 1) P_1 V_1 = (\alpha - 1) nRT_0 = 95 \text{ J}$$

Il n'y a pas a priori d'équilibre mécanique entre le système et l'environnement à l'état initial, donc on travaille forcément en énergie interne :

$$\Delta U \underset{\substack{\uparrow \\ \text{1er P}}}{=} W' + Q' \underset{\substack{\uparrow \\ \text{GP}}}{=} 0 \quad \text{d'où} \quad Q' = -(\alpha - 1) nRT_0 = -95 \text{ J}$$

L'entropie étant une fonction une fonction d'état, on a toujours

$$\Delta S = -nR \ln \alpha.$$

On déduit l'entropie créée du second principe,

$$S'_{\text{cr}} = \Delta S - \frac{Q'}{T_0} = -nR \ln \alpha + (\alpha - 1) nR = nR(\alpha - 1 - \ln \alpha) > 0$$

Numériquement $S'_{\text{c}} = 0,27 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$.

→ le travail à fournir pour réaliser la compression est plus élevé que dans le cas réversible, et le transfert thermique cédé à l'extérieur aussi ... le travail supplémentaire correspond donc à de l'énergie dégradée, mal utilisée, puisqu'elle ne sert pas à la compression.

6 On identifie

$$T_0 S'_{\text{cr}} = W' - W \quad \text{soit} \quad W' = W + T_0 S'_{\text{cr}}$$

L'entropie créée est donc directement reliée à l'excédent de travail qu'il a fallu fournir pour réaliser la transformation irréversible.

IV] Variation d'entropie lors d'un changement d'état

Au cours d'un changement d'état isotherme d'une masse m , par exemple une vaporisation, la variation d'entropie ΔS associée à la transformation s'exprime :

$$\Delta S = m\Delta s_{vap} = m(s_V - s_L)$$

L'entropie de vaporisation est reliée à l'enthalpie de vaporisation et à la température de saturation par :

$$\Delta s_{vap} = \frac{\Delta h_{vap}}{T_{sat}}$$

Preuve : L'enthalpie et l'entropie étant deux fonctions d'état, on raisonne sur une transformation « pratique » et la relation obtenue se généralise à toute transformation.

Considérons la vaporisation isotherme, isobare et réversible d'une masse m de liquide, la transformation étant réversible, on a $T = T_{ext} = T_{sat}(P)$.

Appliquons le premier principe en utilisant l'enthalpie :

$$\Delta H \underset{iso-P}{=} Q + W_{\rightarrow P} = m\Delta h_{vap}$$

En appliquant le second principe, il vient directement :

$$\Delta S \underset{rev}{=} \frac{Q}{T_{sat}} + S_{crée} = \frac{m\Delta h_{vap}}{T_{sat}}$$