

Second principe

1 Le second principe

1.1 introduction

Les bases du second principe ont été posées par Carnot lors de son étude des machines thermiques, dont le but était alors d'améliorer le rendement (à ce propos on peut lire avec profit le manuscrit «Réflexions sur la puissance motrice du feu et des machines propres à développer cette puissance »). La portée du second principe s'est révélée beaucoup plus vaste qu'une application aux seules machines thermiques, et il s'applique par exemple au sens d'évolution des réactions chimiques.

On peut dire que le second principe est un *principe d'évolution* qui permet de donner un cadre théorique à *l'irréversibilité* d'un certain nombre de phénomènes, dont on sait par expérience qu'ils se produisent dans un sens et pas dans l'autre, par exemple :

- échange thermique d'un corps chaud vers un corps froid (on n'a jamais observé un échange thermique spontané du plus froid vers le plus chaud)
- mélange de deux gaz (on n'observe pas que tout le dioxygène de l'air se retrouve d'un côté d'une pièce et tout le diazote de l'autre - ce qui est préférable pour nous!)
- conversion d'énergie cinétique macroscopique en énergie interne (on ne peut pas faire avancer un véhicule en chauffant les freins)
- vieillissement des organismes vivants (on n'a encore vu personne rajeunir)



Le second principe est étroitement lié à la notion *d'entropie*, en fait le second principe consiste en l'exposé des lois qui régissent l'évolution de l'entropie d'un système. L'entropie n'est pas une notion facile à appréhender, en fait on peut réellement comprendre ce qu'est l'entropie au travers de la *physique statistique* qui est abordée à partir de la troisième année. Pour donner un très bref aperçu, on dit souvent que l'entropie mesure le degré de désordre d'un système ou, pour être un peu plus précis, le manque d'information sur le système.

Pour finir, une formulation célèbre des deux principes de la thermodynamique par Clausius : «l'énergie de l'univers est constante, l'entropie de l'univers tend vers un maximum ».

1.2 Énoncé du deuxième principe

Il existe une fonction d'état appelée entropie, notée S , extensive, homogène à une $\frac{\text{énergie}}{\text{température}}$ (donc en $J.K^{-1}$), qui vérifie, lors de l'évolution d'un système :

$$\Delta S = S_{ech} + S_{cree}$$

$$dS = \delta S_{ech} + \delta S_{cree}$$

La variation d'entropie est ainsi la somme d'un terme d'échange S_{ech} et d'un terme de création S_{cree} :

- Le terme d'échange est lié aux *échanges thermiques* (si il n'y a pas d'échanges thermiques, c'est-à-dire si l'évolution est adiabatique, alors il n'y a pas d'échange d'entropie). Il fait également intervenir une température qui n'est pas toujours simple à définir et qui peut être interprétée comme la «température à laquelle se fait l'échange » :

$$\delta S_{ech} = \frac{\delta Q}{T_{ech}}$$

Concernant T_{ech} , il existe au moins deux cas simples : pour une évolution réversible T_{ech} est égale à la température du système, et dans le cas d'un échange avec un thermostat (voir plus loin) il s'agit de la température du thermostat.

- Le terme de création est associé à l'irréversibilité de l'évolution et est nécessairement positif (ou nul) :

$$\delta S_{cree} \geq 0$$

Une création d'entropie nulle est associée à une évolution réversible ; une création d'entropie strictement positive à une évolution irréversible.

1.3 Conséquences

Il s'agit ici de présenter quelques unes des conséquences les plus immédiates du second principe.

- Dissymétrie entre travail et chaleur : le deuxième principe introduit une différence entre échanges thermiques, associés à un échange d'entropie, et échanges mécaniques, ne donnant pas lieu à un échange d'entropie.
- Cas d'un système isolé : pas d'échanges thermiques, donc pas d'entropie échangée :

$$\Delta S = S_{cree} \geq 0$$

« L'entropie d'un système isolé ne peut qu'augmenter. »

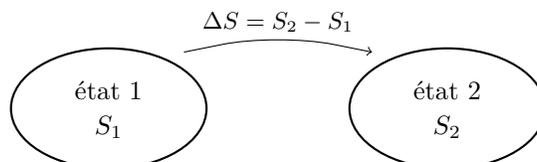
- Cas d'une évolution adiabatique et réversible : les deux termes (d'échange et de création) sont nuls, donc une telle évolution est isentropique (entropie constante).

$$dS = \underbrace{\delta S_{ech}}_{=0 \text{ (adiabatique)}} + \underbrace{\delta S_{cree}}_{=0 \text{ (réversible)}} = 0$$

- Flèche du temps : le second principe permet d'introduire une distinction entre passé et futur : imaginons un système *isolé* à deux instants différents. Comment savoir lequel des deux états correspond à l'instant antérieur et lequel correspond à l'instant ultérieur ? Le principe est de comparer les entropies du système aux deux instants, l'entropie la plus élevée correspond à l'instant ultérieur.

2 Bilans d'entropie

2.1 Calcul des variations d'entropie



On cherche à calculer la variation d'entropie ΔS entre deux états d'équilibre en fonction de leurs caractéristiques (P_1, T_1, V_1) et (P_2, T_2, V_2) .

L'idée fondamentale est que ΔS ne dépend que des états initial et final, et pas des détails de l'évolution entre les deux (ceci est vrai car S est une *fonction d'état*, on peut dire la même chose pour $U, H...$). On peut donc calculer ΔS en imaginant une évolution réversible entre (1) et (2), compte-tenu de (P_1, T_1, V_1) et (P_2, T_2, V_2) on aura le même ΔS .

Pour une évolution réversible, le deuxième principe donne :

$$dS = \delta S_{ech} + \delta S_{créée}$$

$$\delta S_{ech} = \frac{\delta Q}{T} \quad \delta S_{créée} = 0$$

D'où, ce qui est valable pour une évolution réversible en général :

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

D'après le premier principe, $dU = \delta Q + \delta W$. L'évolution étant réversible, on a $\delta W = -P dV$, ainsi on a $\delta Q = dU + P dV$. On obtient finalement une relation appelée *première identité thermodynamique* :

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

Cas d'un gaz parfait : $U = C_V T$ et $PV = nRT$. Donc,

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

$$\Delta S = \int_{S_1}^{S_2} dS = C_V \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} + nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

$$\Delta S = C_V \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

Cette expression est valable en général, quelle que soit l'évolution (irréversible...).

Cas d'une phase condensée (indilatable/incompressible) : $U = CT$ donc

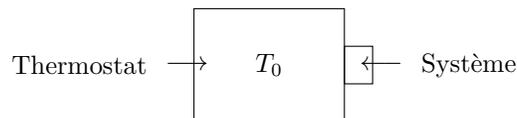
$$dS = C \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S = \int_{S_1}^{S_2} dS = C \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S = C \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)$$

2.2 Entropie échangée avec un thermostat

Un thermostat est un système dont la température reste constante lorsqu'il échange de l'énergie, autrement dit c'est un système capable d'imposer sa température. C'est donc un « gros » système, avec une « grande » capacité thermique, et caractérisé par sa température, notée T_0 en général.



La « température de l'échange » est ici la température imposée par le thermostat. On a donc :

$$\delta S_{ech} = \frac{\delta Q}{T_0} \quad \text{et} \quad S_{ech} = \frac{Q}{T_0}$$

2.3 Calcul de l'entropie créée lors d'une évolution irréversible

Il n'existe aucune expression directe de l'entropie créée lors d'une évolution (on sait seulement qu'elle est nulle pour une évolution réversible et strictement positive pour une évolution irréversible), l'unique moyen de l'évaluer est de passer par le second principe : $\Delta S = S_{ech} + S_{créée}$, donc si l'on peut évaluer d'une part ΔS (ce que l'on sait faire si on connaît l'état initial et l'état final) et d'autre part S_{ech} (ce qui n'est pas du tout évident en général, mais possible sur des cas simples comme lors d'un échange thermique avec un thermostat), on peut calculer l'entropie créée par $S_{créée} = \Delta S - S_{ech}$.

Exemple : On chauffe un litre d'eau liquide de T_1 ($t_1 = 20^\circ C$) à T_2 ($t_2 = 100^\circ C$) au contact d'une plaque chauffante qui joue le rôle de thermostat à la température T_0 ($t_0 = 200^\circ C$). Quelle est l'entropie créée ?

La variation d'entropie (il s'agit d'une phase condensée) s'écrit : $\Delta S = C \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)$

D'autre part, l'entropie échangée peut être évaluée par (échange avec un thermostat) : $S_{ech} = \frac{Q}{T_0}$ et, d'après le premier principe avec un travail nul, $Q = \Delta U$. Ainsi, $Q = C(T_2 - T_1)$, d'où $S_{ech} = \frac{C(T_2 - T_1)}{T_0}$. On en déduit :

$$S_{créée} = C \left[\ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) - \frac{(T_2 - T_1)}{T_0} \right]$$

L'application numérique donne $S_{créée} = 1,01 - 0,71 = 0,3 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$.

Remarques :

— $S_{créée}$ est bien positive, comme attendu.

— Si on augmente T_0 sans changer T_1 et T_2 , ΔS est inchangée mais S_{ech} diminue car $S_{ech} = \frac{Q}{T_0}$ et Q est inchangée et T_0 augmente. Donc $S_{créée}$ augmente. Plus le chauffage est « brutal », et plus $S_{créée}$ est élevée.

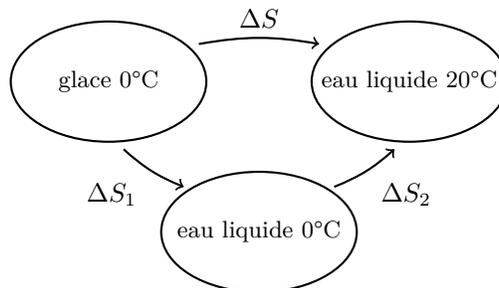
2.4 Variation d'entropie lors d'un changement d'état

On envisage un changement d'état à température et pression fixées. On a vu que $Q = L$. Si on imagine un changement d'état réversible, $\Delta S = \frac{Q}{T}$ ($dS = \frac{\delta Q}{T}$, avec $T = c^{ste}$). On a donc :

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

Application : On considère 1 kg d'eau solide à $0^\circ C$ qui passe à l'état liquide à $20^\circ C$. Quelle est la variation d'entropie ?

On utilise le fait que S est une fonction d'état pour décomposer l'évolution en deux parties, ΔS étant le même en passant par l'état intermédiaire ou non, c'est-à-dire que l'on peut écrire $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$.



Pour la fusion à 0° on a : $\Delta S_1 = \frac{L_{fus}}{T_{fus}} = \frac{333}{273} \approx 1,22 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$

Et pour le changement de température de 0° à 20° : $\Delta S_2 = c \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) = 4,18 \ln \left(\frac{293}{273} \right) = 0,3 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$

On trouve finalement $\Delta S = 1,52 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$

3 Applications

3.1 Détente de Joules-Gay Lussac, paradoxe de Gibbs

On reprend la détente de Joules Gay-Lussac pour un gaz parfait vue précédemment. L'énergie interne est constante au cours de la détente, et donc la température aussi. Le volume est doublé, et donc la pression est divisée par deux.

P_1, V_1, T_1	vide
-----------------	------

$P_2 = \frac{P_1}{2}, V_2 = 2V_1, T_2 = T_1$
--

Connaissant l'état initial et l'état final, on calcule ΔS en utilisant l'expression générale pour les variations d'entropie d'un gaz parfait :

$$\Delta S = C_V \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + n R \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

Ce qui donne dans le cas présent, puisque $T_2 = T_1$ et $V_2 = 2V_1$:

$$\Delta S = n R \ln(2)$$

Cette variation d'entropie est (strictement) positive, ce qui est logique car il n'y a pas d'échanges thermiques, donc pas d'entropie échangée, donc ce que l'on a calculé correspond à l'entropie créée : $\Delta S = S_{créée}$.

On peut interpréter ce $S_{créée} = nR \ln(2) > 0$ comme indiquant que la détente est irréversible, au sens où l'évolution ne peut pas se faire en sens inverse : à partir de la situation finale, le gaz ne va pas spontanément se rassembler dans la moitié gauche du récipient. Ceci ouvre la voie à de nombreuses discussions intéressantes : peut-on imaginer une situation initiale dans laquelle les positions et vitesses des différentes particules sont telles qu'elles finiront toutes dans une moitié du récipient ? La réponse est non pour un grand nombre de particules (bien comprendre que pour le moindre système macroscopique on est sur des ordres de grandeur supérieurs à 10^{20}), notamment pour des questions de *sensibilité aux conditions initiales*.

On prend maintenant une situation un peu différente : on mélange deux gaz parfaits de nature différente (par exemple N_2 et O_2), à température et pression constantes.

n mol gp 1, P, V, T	n mol gp 2, P, V, T
---------------------------	---------------------------

n mol gp 1 + n mol gp 2, P, 2V, T

On peut raisonner en considérant le système comme composé de deux sous-systèmes qui sont {particules du gaz parfait 1} et {particules du gaz parfait 2}. L'entropie étant une grandeur extensive, l'entropie du système dans son ensemble est alors égale à la somme des entropies des deux sous-systèmes, et la variation d'entropie de l'ensemble est également la somme des variations des deux sous-systèmes.

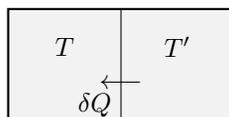
Pour chaque sous-système, la situation est finalement la même que précédemment, si bien que l'on a $\Delta S = 2nR \ln(2)$, car $\Delta S = nR \ln(2)$ pour chaque gaz. On appelle cette variation (et création) d'entropie *entropie de mélange*. Son caractère strictement positif indique bien que le mélange est irréversible.

Le paradoxe de Gibbs apparaît en considérant, dans la situation précédente, des gaz de même nature. A-t-on une variation d'entropie ou non, alors que la situation «juste après que l'on a enlevé la paroi »et la situation finale ne peuvent pas être distinguées macroscopiquement? D'un autre côté, pourquoi le calcul précédent ne pourrait-il pas s'appliquer? La bonne réponse est qu'il n'y a *pas* de variation d'entropie, ce qui est ici incorrect dans le calcul précédent est qu'il n'est pas possible, dans l'état final, de subdiviser le système en deux sous-systèmes «particules venant de la moitié gauche »et «particules venant de la moitié droite », du fait de *l'indiscernabilité des particules* de même nature.

3.2 Deuxième principe et sens des échanges thermiques

Le sens naturel des échanges thermiques («du corps chaud vers le corps froid »), c'est-à-dire du système ayant la température la plus élevée vers le système ayant la température la plus faible) peut être vu comme une conséquence du deuxième principe.

Pour l'illustrer, on considère une situation simple avec deux systèmes constitués de phases condensées de même capacité thermique à des températures initialement différentes mises en contact dans un ensemble isolé (les deux systèmes n'échangent qu'entre eux).



On note T et T' les températures des deux systèmes et on envisage, à partir de cette situation, une petite évolution. Comme les capacités thermiques sont égales, les variations de température des deux systèmes sont opposées : T varie de dT et T' varie de dT' , avec $dT = -dT'$. On note arbitrairement δQ le transfert thermique du système à la température T' vers celui à la température T .

On cherche alors à évaluer la variation d'entropie de l'ensemble en l'écrivant comme la somme des variations d'entropie de chacun des deux systèmes (extensivité de l'entropie) :

$$\Delta S = C \ln \left(\frac{T + dT}{T} \right) + C \ln \left(\frac{T' + dT'}{T'} \right)$$

Or, l'ensemble étant isolé, $\Delta S = S_{créée} > 0$, ainsi :

$$\ln \left(\frac{(T + dT)(T' + dT')}{T T'} \right) > 0$$

D'où $\frac{(T + dT)(T' + dT')}{T T'} > 1$ et donc $T T' + T dT' + T' dT + dT dT' > T T'$.

On peut négliger le terme $dT dT'$, du second ordre, et l'on obtient, compte-tenu du fait que $dT' = -dT$:

$$dT(T' - T) > 0$$

Pour conclure, supposons par exemple que $T' > T$. Alors, $dT > 0$ et donc $\delta Q > 0$, car, en appliquant le premier principe au système de température T , $\delta Q = dU = C dT$.

Le transfert thermique a bien lieu du corps chaud vers le corps froid.

3.3 Retour sur la loi de Laplace

On a précédemment établi la loi de Laplace pour les gaz parfaits sur la base de l'hypothèse «adiabatique et réversible» . C'est effectivement principalement pour de telles évolutions (ou du moins des évolutions modélisées de cette manière) que la loi de Laplace est utilisée. Néanmoins, cette hypothèse est «trop forte» et l'hypothèse *isentropique* suffit.

Une évolution isentropique est une évolution pour laquelle l'entropie du système est constante. Attention à ne pas confondre «adiabatique et réversible» et isentropique : le premier implique le second, mais l'inverse n'est pas vrai (l'entropie peut être constante parce que les termes d'échange et de création se compensent, pas nécessairement parce qu'ils sont tous les deux nuls) :

$$\text{adiabatique} + \text{réversible} \Rightarrow \text{isentropique}$$

Voyons maintenant pourquoi le caractère isentropique suffit pour justifier la loi de Laplace :

On a vu que, pour un gaz parfait, la variation d'entropie entre deux états (1) et (2) pouvait s'écrire de manière générale :

$$\Delta S = C_V \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + n R \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

Puisque $\Delta S = 0$, et comme on peut écrire $C_V = \frac{nR}{\gamma-1}$, on a :

$$\frac{nR}{\gamma-1} \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + n R \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = 0$$

On peut ensuite simplifier par nR et multiplier par $\gamma - 1$:

$$\ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + (\gamma - 1) \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = 0$$

Et donc, en rassemblant tout sous un même \ln :

$$\ln \left(\frac{T_2 V_2^{\gamma-1}}{T_1 V_1^{\gamma-1}} \right) = 0$$

Ce qui donne finalement bien la loi de Laplace :

$$T_2 V_2^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1}$$