

Chapitre 20

L'entropie – 2^{ème} principe de la thermodynamiqueI. Insuffisance du 1^{er} principe

1. Mise en évidence
 - 1.1 Détente de Joule Gay-Lussac
 - 1.2 Transferts thermiques
 - 1.3 Oscillations d'un pendule

2. Phénomènes irréversibles

II. L'entropie et le 2^{ème} principe de principe de la thermodynamique

1. Enoncé
2. Bilan entropique : méthode générale
3. Cas particuliers
 - 3.1 Système isolé

- 3.2 Système en contact avec un thermostat

- 3.3 Transformation adiabatique réversible

4. Interprétation statistique de l'entropie

III. Entropie des systèmes usuels

1. Entropie d'un gaz parfait

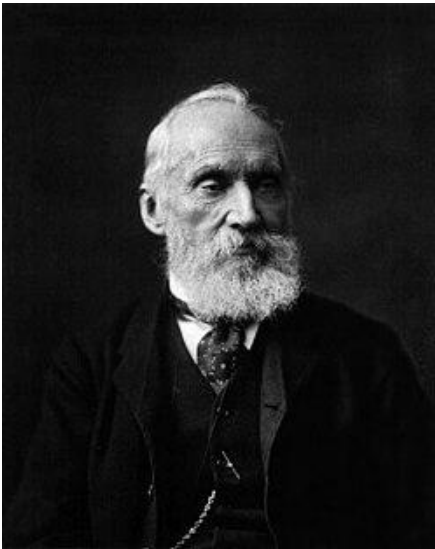
- 1.1 Expression

- 1.2 Variation d'entropie

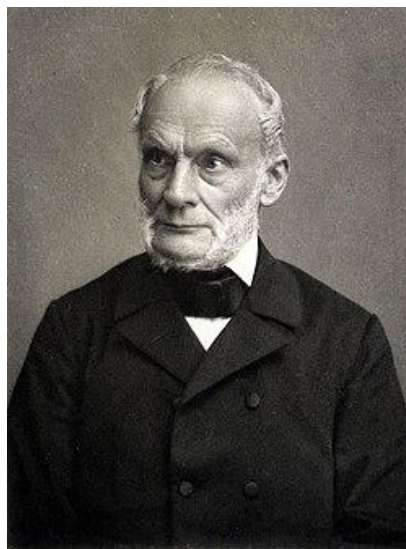
- 1.3 Transformation isentropique : lois de Laplace

2. Entropie d'une phase condensée

3. Applications



Lord Kelvin (William Thomson)(1824-1907)



Rudolf Clausius(1822-1888)



Ilya Prigogine (1917-2033)

Le cours

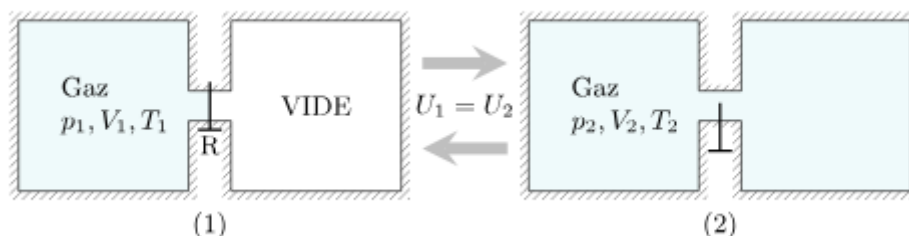
Le premier principe s'appuie sur un concept fondamental : l'énergie. **L'énergie totale d'un système fermé est une grandeur conservative.**

L'observation courante nous montre que toute évolution est irréversible : on ne peut pas inverser le sens d'écoulement du temps.

I. Insuffisance du 1^{er} principe

1. Mise en évidence

1.1 Détente de Joule Gay-Lussac



On ouvre le robinet : le gaz occupe tout l'espace offert.

Système : {gaz + vide }

- Système macroscopiquement au repos : $\Delta U = W^{nc,ext} + Q$
- Système calorifugé : $Q = 0$
- Système rigide : $W^{nc,ext} = W_p = 0$

D'après le 1^{er} principe : $\Delta U = 0$.

Ce bilan est valable quel que soit le sens de la transformation pourtant la transformation inverse est IMPOSSIBLE, la transformation étudiée est irréversible. Aucune loi vue jusqu'ici ne permet de dire que ce phénomène peut se produire dans un sens et pas dans l'autre.

1.2 Transferts thermiques

Si on plonge un caillou chauffé par le soleil à 20°C dans un lac à 10°C, le caillou va se refroidir de 20°C à 10°C. On sait que le transfert thermique se fait spontanément du corps chaud vers le corps froid.

La transformation inverse est IMPOSSIBLE, la transformation est irréversible. Là encore, le 1^{er} principe ne permet pas de prévoir l'irréversibilité d'un tel transfert thermique.

1.3 Oscillations d'un pendule

De la même façon, on observe couramment un pendule osciller tout en s'amortissant en réchauffant l'air (par dissipation). Le phénomène inverse, c'est-à-dire la mise en oscillation spontanée d'un pendule qui puiserait l'énergie à l'extérieur (ce qui refroidirait l'air) n'est jamais observé alors que le premier principe ne serait pas violé.

2. Phénomènes irréversibles

Une transformation est réversible s'il est possible de ramener exactement dans son état initial à la fois le système et le milieu extérieur. **Une transformation réversible est une limite idéale jamais atteinte dans la réalité. Elle suppose notamment l'absence totale de tout phénomène dissipatif ou de diffusion.**

Les causes d'irréversibilité

Tout **phénomène dissipatif** est source d'irréversibilité : les **frottements**, l'effet Joule dans un conducteur ohmique...

Toute **hétérogénéité** provoque une évolution irréversible :

- Une hétérogénéité **de température** provoque des flux thermiques irréversibles des zones de haute température vers les zones de plus basse température (phénomène de diffusion thermique).
- Une hétérogénéité **de pression** de part et d'autre d'une paroi mobile sans frottement, entraîne le déplacement de la paroi jusqu'à ce que les pressions soient égales.
- Une hétérogénéité **de concentration** provoque un déplacement de molécules des zones de forte concentration vers les zones de plus faible concentration (phénomène de diffusion moléculaire).

Le premier principe est un critère nécessaire mais non suffisant pour décrire ce qui est réellement observé. Il nous manque un principe d'évolution. **Il est nécessaire d'introduire une nouvelle grandeur macroscopique permettant de prévoir l'évolution spontanée d'un système.** C'est précisément le rôle que remplit le second principe.

II. L'entropie et le 2^{ème} principe de principe de la thermodynamique

1. Enoncé

Le second principe se décline sous différents énoncés historiques fondés sur le bon sens et en général, reliés au fonctionnement des machines thermiques. On doit le premier énoncé à Sadi Carnot en 1824 dans le cadre de l'étude des machines à vapeur. En 1850, le physicien allemand Rudolf Clausius donnera un énoncé relatif aux transferts thermiques. Peu après, c'est William Thomson (Lord Kelvin) qui donnera un énoncé général sur les machines thermiques cycliques. On adopte ici l'énoncé donné vers 1950 par Ilya Prigogine mais le chapitre sur les machines thermiques nous donnera l'occasion de donner les énoncés historiques évoqués ci-dessus.

À tout système fermé, on peut associer une fonction d'état extensive S , appelée entropie, telle que sa variation lors d'une transformation d'un état d'équilibre initial vers un état d'équilibre final, soit :

$$\Delta S = S^e + S^c$$

- S^c est l'entropie créée :

Elle est nulle lors d'une transformation réversible : $S^c_{rév} = 0$

Elle est positive lors d'une transformation irréversible : $S^c_{irrév} > 0$

- S^e est l'entropie échangée : $\delta S^e = \frac{\delta Q}{T_s}$ soit $S^e = \int \frac{\delta Q}{T_s}$ avec δQ le transfert thermique élémentaire reçu par le système et T_s la température de la surface du système à travers laquelle s'effectue ce transfert thermique.

Elle a les dimensions d'une énergie divisée par une température, unité SI : $J \cdot K^{-1}$

L'entropie est une grandeur **non conservative** puisque son terme de création est non nul.

2. Bilan entropique : méthode générale

Calcul de S^e

La détermination de T_S n'est pas toujours simple, il existe au moins deux cas simples :

- **Pour une évolution réversible T_S est égale à la température du système.**
- **Dans le cas d'un échange avec un thermostat (voir plus loin) il s'agit de la température du thermostat.**

On calcule le transfert thermique à l'aide du 1^{er} principe puis on applique $S^e = \int \frac{\delta Q}{T_S}$.

Calcul de ΔS

S est une fonction d'état donc ΔS ne dépend que de l'état d'équilibre initial et de l'état d'équilibre final et est indépendante de la transformation subie par le système pour passer de l'un à l'autre, contrairement à S^e et S^c qui dépendent de la transformation, tout comme $W^{nc,ext}$ et Q .

On peut proposer un autre chemin que le chemin réel pour passer de l'état initial à l'état final, un chemin idéal sur lequel ΔS serait facile à calculer.

Imaginons notamment un chemin réversible qui à partir du même état initial que la transformation étudiée conduit au même état final que la transformation réelle.

Dans ce cas : $T_S = T$ et $\delta S^c = 0$.

$$dS = \delta S^e + \delta S^c = (\delta S^e + \delta S^c)_{\text{chemin réversible}} = \delta S^e_{\text{réversible}} = \frac{\delta Q_{\text{réversible}}}{T}$$

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q_{\text{réversible}}}{T}$$

Calcul de S^c : L'entropie créée S^c se déduit du 2^{ème} principe $S^c = \Delta S - S^e$.

3. Cas particuliers

3.1 Système isolé

Un système isolé n'échange ni matière, ni énergie avec l'extérieur. L'entropie échangée est donc nulle et $\Delta S = S^c \geq 0$.

L'entropie d'un système isolé ne peut qu'augmenter. Elle est maximale à l'équilibre thermodynamique.

C'est cet aspect du 2^{ème} principe qui joue le rôle de principe d'évolution : tant que le système n'a pas atteint son état d'équilibre, il évolue de façon à ce que son entropie augmente.

3.2 Système en contact avec un thermostat

On a vu qu'un thermostat est un modèle représentant un système fermé susceptible d'échanger de l'énergie par transfert thermique et dont la température reste constante et uniforme quel que soit le transfert thermique réalisé (système de capacité thermique infini, en pratique de très grande taille).

Exemple : le lac pour le caillou (1.1.2)

Pour un tel système, toujours en équilibre interne à une température constante, **tout transfert thermique est réversible**.

Si un système est en évolution monotherme au contact d'un thermostat alors on prendra T_s égale à la température du thermostat :

$$S^e = \frac{Q}{T_{\text{thermostat}}}$$

où Q se calcule à l'aide du 1^{er} principe !

En présence de plusieurs thermostats, on somme les entropies échangées avec chaque thermostat.

Exemple : dans le cas d'une vitre qui sépare l'intérieur d'une habitation où règne une température T_1 de l'extérieur où la température est T_2 , avec Q_1 le transfert thermique reçu par la vitre depuis l'intérieur et Q_2 celui reçu par la vitre depuis l'extérieur, l'entropie échangée est $S^e = \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2}$.

Et du point de vue du thermostat ???

Vu que la température du thermostat est fixée et qu'il n'échange de l'énergie que par transfert thermique, et cela de manière réversible, on obtient après intégration de la relation $dS = \frac{\delta Q}{T}$:

$$\Delta S_{\text{thermostat}} = \frac{Q_{\text{thermostat}}}{T_{\text{thermostat}}}$$

L'énergie reçue algébriquement par le thermostat est $Q_{\text{thermostat}} = -Q$. Ainsi :

$$\Delta S_{\text{thermostat}} = \frac{-Q}{T_{\text{thermostat}}}$$

3.3 Transformation adiabatique réversible

Au cours d'une transformation **adiabatique** $Q = 0$ donc $S^e = 0$.

Dans le cas particulier, d'une transformation **réversible** $S^c = 0$.

Au cours d'une transformation adiabatique réversible l'entropie ne varie pas : **une transformation adiabatique réversible est isentropique**.

Bien que la réciproque soit fautive (ce n'est pas parce $S = \text{cste}$ que la transformation est forcément réversible et adiabatique, il suffit que $S^e = -S^c$), dans les exercices il faudra généralement traduire isentropique par adiabatique réversible.

4. Interprétation statistique de l'entropie

Pour le premier principe, on avait pu fournir une interprétation microscopique de l'énergie interne.

Il existe une interprétation statistique de l'entropie : **l'entropie mesure le manque d'information que l'on possède sur un système** (on dit aussi que S « mesure le désordre » pour faire plus simple).

Plus un système est "désordonné" plus son entropie augmente.

Exemple : Une mole de solide cristallin aura une entropie plus faible qu'une mole de gaz.

Plus précisément, un système isolé possède une énergie constante mais un nombre considérable d'états microscopiques compatibles avec cet état macroscopique. Ce nombre d'états microscopiques est noté Ω . L'entropie du système vaut alors : $S = k_B \ln \Omega$, k_B la constante de Boltzmann (MPSI).

III. Entropie des systèmes usuels

On va appliquer la méthode de calcul $\Delta S = \int \frac{\delta Q_{réversible}}{T}$ aux systèmes usuels (gaz parfait et PCII) afin d'établir l'expression de ΔS de ces systèmes simples.

1. Entropie d'un gaz parfait

1.1 Expression

On considère n moles de gaz parfait macroscopiquement au repos et uniquement soumis à des forces pressantes. Les capacités thermiques C_v et C_p sont supposées indépendantes de la température et donc le coefficient γ est indépendant de la température.

Imaginons un chemin fictif réversible entre 2 états.

$$dU = \delta Q + \delta W_p = (\delta Q + \delta W_p)_{\text{chemin réversible}}$$

$$\delta W_{p,réversible} = -P dV \quad \text{donc} \quad \delta Q_{réversible} = dU + P dV$$

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

Ainsi, pour un gaz parfait : $dS = C_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$

On intègre...

$$S = C_v \ln \frac{T}{T_0} + nR \ln \frac{V}{V_0} + S_0$$

où S_0 correspond à l'entropie de n mol de gaz parfait pour $T = T_0$ et $V = V_0$.

Il existe d'autres expressions utilisant les variables P et V ou P et T , il suffit de connaître $PV = nRT$ pour changer de variables :

$$S = C_p \ln \frac{T}{T_0} - nR \ln \frac{P}{P_0} + S_0$$

$$S = C_v \ln \frac{P}{P_0} + C_p \ln \frac{V}{V_0} + S_0$$

1.2 Variation d'entropie

La variation d'entropie d'un gaz parfait entre un état initial et un état final est :

$$\Delta S = C_v \ln \frac{T_f}{T_i} + nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

1.3 Transformation isentropique : lois de Laplace

$$\Delta S = C_v \ln \frac{T_f}{T_i} + nR \ln \frac{V_f}{V_i} = 0$$

$$\frac{nR}{\gamma-1} \ln \frac{T_f}{T_i} + nR \ln \frac{V_f}{V_i} = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \frac{1}{\gamma-1} \ln \frac{T_f}{T_i} + \ln \frac{V_f}{V_i} = 0$$

$$\ln \frac{T_f}{T_i} + (\gamma-1) \ln \frac{V_f}{V_i} = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \ln \frac{T_f}{T_i} + \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)^{(\gamma-1)} = 0$$

$$\ln \left(\frac{T_f}{T_i} \left(\frac{V_f}{V_i} \right)^{(\gamma-1)} \right) = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \frac{T_f}{T_i} \left(\frac{V_f}{V_i} \right)^{(\gamma-1)} = 1$$

$$T_f V_f^{\gamma-1} = T_i V_i^{\gamma-1} \quad \Leftrightarrow \quad TV^{\gamma-1} = Cte$$

Or $PV = nRT$:

$$\frac{P_f V_f}{nR} V_f^{\gamma-1} = \frac{P_i V_i}{nR} V_i^{\gamma-1}$$

$$P_f V_f^\gamma = P_i V_i^\gamma \quad \Leftrightarrow \quad PV^\gamma = Cte$$

Ou encore : $P_f \left(\frac{nRT_f}{P_f} \right)^\gamma = P_i \left(\frac{nRT_i}{P_i} \right)^\gamma$

$$P_f^{1-\gamma} T_f^\gamma = P_i^{1-\gamma} T_i^\gamma \quad \Leftrightarrow \quad P^{1-\gamma} T^\gamma = Cte$$

Conditions d'application des lois de Laplace : transformation isentropique ou adiabatique et réversible d'un gaz parfait.

2. Entropie d'une phase condensée

On considère n moles de corps pur de masse m sous une phase condensée supposée indilatable et incompressible. La capacité thermique C est supposée indépendante de la température.

$$dS = \frac{dU}{T} = C \frac{dT}{T} \text{ car } dV = 0, \text{ on intègre...}$$

$$S = C \ln \frac{T}{T_0} + S_0 \text{ où } S_0 \text{ correspond à l'entropie du système pour } T = T_0.$$

La variation d'entropie d'une phase indilatable et incompressible entre un état initial et un état final est :

$$\Delta S = C \ln \frac{T_f}{T_i}$$

3. Applications

Méthode à appliquer

- Définir le système (fermé).
- Préciser l'état initial.
- Etudier la nature de la transformation réelle (isotherme, monotherme, isochore, isobare, monobare, adiabatique) et en déduire l'état final.
- Déterminer la variation de l'entropie ΔS avec l'expression de l'entropie connue (GP ou PCII) ou fournie par l'énoncé.
- Calculer les transferts thermiques Q (en général, à l'aide du premier principe) et en déduire l'entropie échangée S^e .
- Calculer l'entropie créée $S^c = \Delta S - S^e$, par application du 2^{ème} principe.
- Conclure sur la réversibilité de la transformation : Si S^c est nulle, alors la transformation étudiée est réversible ; si S^c est strictement positive, alors la transformation étudiée est irréversible ; si S^c est négative..., chercher l'erreur de calcul !

Conclusion des applications 3 et 4 :

Dès qu'il y a une différence de température, le système évolue, et cela de manière irréversible.

Applications

Application 1 : Bilan entropique de la détente de Joule Gay Lussac d'un gaz parfait

Faire le bilan entropique de la détente de Joule Gay-Lussac d'un gaz parfait et conclure sur l'irréversibilité.

Application 2 : Bilan entropique du refroidissement du caillou dans le lac

Faire le bilan entropique de la transformation et conclure sur l'irréversibilité.

Application 3 : Contact thermique avec un thermostat

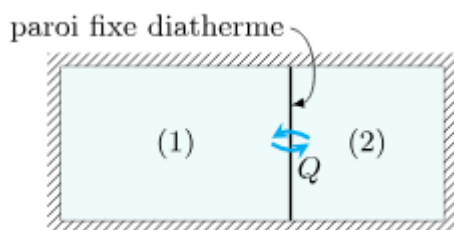
Considérons un corps solide en contact avec un thermostat, le tout étant isolé. Le corps a pour température initiale T_0 et pour capacité thermique C ; le thermostat est à la température T_{th} .

- 1) Exprimer la variation d'entropie.
- 2) Montrer que la transformation est irréversible. On pourra poser $x = T_0 / T_{th}$ et étudier la fonction $S^c(x)$.

Application 4 : Contact thermique entre 2 solides

Énoncé de Clausius (1850) « Tout transfert thermique s'établit spontanément des zones chaudes vers les zones froides. »

Considérons deux corps solides en contact au travers d'une paroi diatherme, le tout étant isolé thermiquement. Le corps 1 a pour température initiale T_{01} et pour capacité thermique C_1 ; le second a pour température initiale T_{02} et pour capacité thermique C_2 .



- 1) Déterminer la température finale.
- 2) Exprimer la variation d'entropie. En déduire l'entropie créée. Montrer que la transformation est irréversible. On pourra poser $x = T_{02} / T_{01}$ et étudier la fonction $S^c(x)$.
- 3) En faisant un bilan sur une transformation infinitésimale, montrer que le transfert thermique se fait du corps chaud vers le corps froid.