

# Second principe de la thermodynamique

« The law that entropy increases – the Second Law of Thermodynamics – holds, I think, the supreme position among the laws of Nature. »

Arthur EDDINGTON, *The Nature of the Physical World*, 1928

## Sommaire

<b>I L'entropie</b> . . . . .	<b>2</b>
I/A Description statistique . . . . .	2
I/B Irréversibilité . . . . .	3
I/C Second principe et cas particuliers . . . . .	4
<b>II Expressions de l'entropie</b> . . . . .	<b>5</b>
II/A Phases condensées . . . . .	6
II/B Gaz parfait . . . . .	7
II/C Changement d'état . . . . .	8

## Capacités exigibles

- |   |   |
|---|---|
| <ul style="list-style-type: none"> <li><input type="checkbox"/> Interpréter qualitativement l'entropie en termes de désordre statistique à l'aide de la formule de Boltzmann fournie.</li> <li><input type="checkbox"/> Définir un système fermé et établir pour ce système un bilan entropique.</li> <li><input type="checkbox"/> Relier la création d'entropie à une ou plusieurs causes physiques de l'irréversibilité.</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li><input type="checkbox"/> Analyser le cas particulier d'un système en évolution adiabatique.</li> <li><input type="checkbox"/> Utiliser l'expression fournie de la fonction d'état entropie et exploiter son extensivité.</li> <li><input type="checkbox"/> Citer et utiliser la relation entre les variations d'entropie et d'enthalpie associées à une transition de phase.</li> <li><input type="checkbox"/> Citer et utiliser la loi de LAPLACE et ses conditions d'application.</li> </ul> |
|---|---|

## L'essentiel

### Définitions

- T5.1 : États statistiques d'un système . . . . . 2
- T5.2 : Formule de BOLTZMANN . . . . . 3
- T5.3 : Transformation isentropique . . . . . 5
- T5.4 : (HP) Relations de MAXWELL . . . . . 5

### Propriétés

- T5.1 : (HP) Identités thermo. et varia<sup>o</sup> d'entropie . . . . . 5
- T5.2 :  $\Delta S^{\text{cond}}$  . . . . . 6
- T5.3 :  $\Delta S^{\text{G.P.}}$  . . . . . 7
- T5.4 : Entropie de changement d'état . . . . . 8

### Démonstrations

- T5.1 : (HP) Identités thermo. et varia<sup>o</sup> d'entropie . . . . . 6
- T5.2 : (HP)  $\Delta S^{\text{cond}}$  . . . . . 6
- T5.3 : (HP)  $\Delta S^{\text{G.P.}}$  . . . . . 7
- T5.4 : Entropie de changement d'état . . . . . 8

### Implications

- T5.1 : Entropie de cas particuliers . . . . . 5

### Lois

- T5.1 : Loi de LAPLACE . . . . . 7

### Preuves

- T5.1 : Loi de LAPLACE . . . . . 7

### Interprétations

- T5.1 : Entropie selon BOLTZMANN . . . . . 3

### Applications

- T5.1 : Entropie d'un mélange condensé . . . . . 6
- T5.2 : Transfo<sup>o</sup> isoV. et monoT. d'un G.P. . . . . 7
- T5.3 : Calorimétrie avec changement d'état . . . . . 8

### Points importants

- T5.1 : Transformations réversibles ou non . . . . . 3
- T5.2 : Second ppe. de la thermodynamique . . . . . 4

### Erreurs communes

- T5.1 : Variation d'entropie . . . . . 4
- T5.2 : Loi de LAPLACE . . . . . 7

# I | L'entropie

Le premier principe traduit la conservation de l'énergie lors de l'évolution d'un système. Cependant il ne dit rien sur le sens de cette évolution : peut-on toujours retourner de l'état final à l'état initial en passant par le même chemin ?

## I/A Description statistique

Reprenons l'exemple de la détente de JOULE GAY-LUSSAC<sup>1</sup> : soit  $N$  molécules de gaz confinées dans une enceinte indéformable et athermane de volume total  $V$ , séparée en deux volumes égaux par une cloison. Dans l'état initial, on injecte toutes les particules dans le compartiment de gauche.

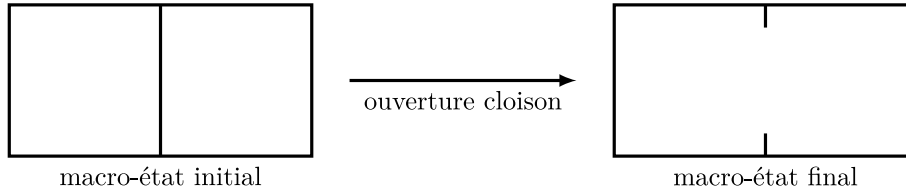


FIGURE T5.1 – Évolution spontanée dans l'expérience de JOULE GAY-LUSSAC

### Définition T5.1 : États statistiques d'un système

- ◇ Micro-état :
- ◇ Macro-état :
- ◇ Nombre de configurations : noté  $\Omega$ ,

On s'intéresse alors au **nombre de particules** dans le compartiment de gauche  $N_g$  et dans le compartiment de droite  $N_d$  : ce sont des **macro-états**, qui peuvent être réalisés par **différents micro-états**. Par exemple, pour  $N = 2$ , il y a  $\Omega_{\text{tot}} = 4$  micro-états différents, et pour le macro-état  $N_g$  il y en a 3 différents :

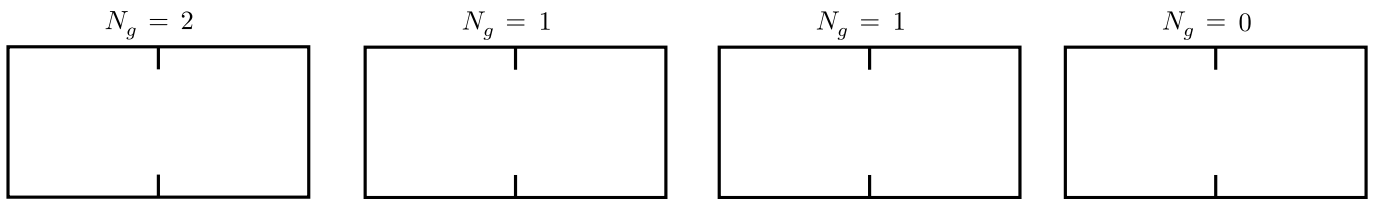


FIGURE T5.2 – Décompte des micro-états pour 2 particules

Chacun de ces états est **possiblement accessible**, mais il apparaît clairement que l'un d'entre eux est plus **probable** que les autres : il y a deux manières d'arranger les particules pour avoir le macro-état  $N_g = 1$ , contre une seule pour les deux autres (Tableau T5.1).

On voit alors apparaître la notion d'entropie et également ce qui définit la flèche du temps : les états évoluent vers les **macro-états les plus probables**, c'est-à-dire ceux de **plus grandes configurations**.

Pour appliquer cette idée à la thermodynamique, il faut l'appliquer à des systèmes thermodynamiques, c'est-à-dire comprenant un grand nombre de particules. Dans ce cas,  $\Omega(N_g)$  se calcule avec<sup>a</sup> :

$$\Omega(N_g) =$$

Cette distribution est alors **maximale pour  $N_g = N/2$** , c'est-à-dire  $\Omega_{\text{max}} = \Omega(N/2)$ , mais surtout **décroit exponentiellement vite pour  $N_g \neq N/2$**  (Figure T5.3).

a. On retrouve ce calcul derrière le triangle de PASCAL en mathématiques.

TABLEAU T5.1 – Probabilité des macro-états pour  $N = 2$ .

Macro-état	Configurations	Probabilité
$N_g = 0$		$P(0) =$
$N_g = 1$		$P(1) =$
$N_g = 2$		$P(2) =$

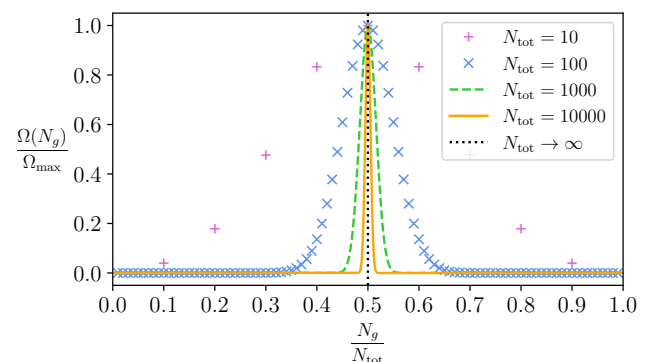


FIGURE T5.3 – Probabilité d'avoir  $N_g$  selon  $N_{\text{tot}}$ .

1. Pour une visualisation animée, voir la simulation de la diffusion de PhET Colorado : [https://phet.colorado.edu/sims/html/diffusion/latest/diffusion\\_all.html](https://phet.colorado.edu/sims/html/diffusion/latest/diffusion_all.html)

### ♥ Définition T5.2 : Formule de BOLTZMANN

L'entropie d'un système **isolé et à l'équilibre** est donnée par la formule

**Unité**

avec  $k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$  la constante de BOLTZMANN et  $\Omega$  le nombre de configurations décrivant le macro-état observé.

### Interprétation T5.1 : Entropie selon BOLTZMANN

Ainsi, plus  $\Omega$  est grand, plus l'entropie est grande : l'entropie est une mesure de la **probabilité de réalisation** d'un macro-état. Étant donné que les états les moins probables sont les plus « ordonnés » ( $\Omega = 1$ ), on dit également que **l'entropie est une mesure du désordre microscopique** d'un système.

Elle **évolue naturellement vers son augmentation**, et mène à de l'irréversibilité : par un phénomène statistique collectif propre aux systèmes de grand nombre de particule, l'évolution vers des états ordonnés est **statistiquement impossible**.

### Liens vidéos

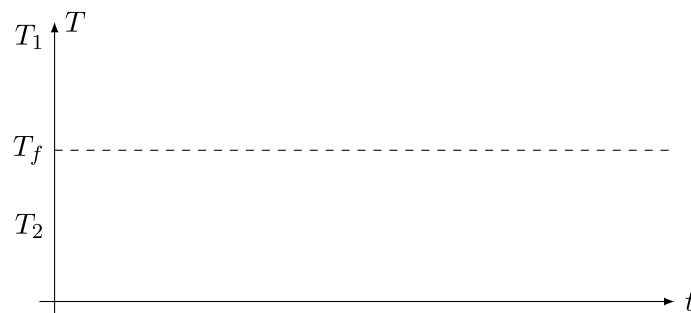
◇ [Alpha Phoenix](#) (anglais)

◇ [Veritasium](#) (anglais)

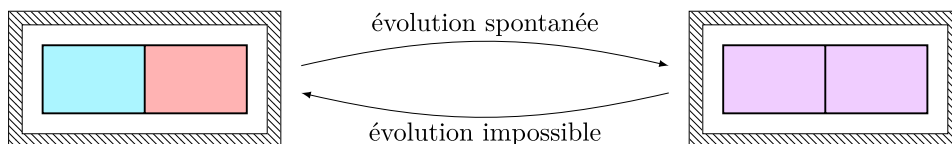
◇ [Science Clic](#) (français)

## I/B Irréversibilité

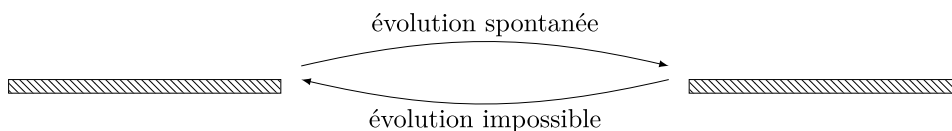
D'après la section précédente, l'entropie évolue naturellement dans le sens de son augmentation. C'est pourquoi la mise en contact d'un bloc de cuivre chaud dans de l'eau donne l'évolution temporelle suivante :



D'une manière générale, deux corps de températures différentes en contact équilibrent leurs températures :



On observe la même chose en mécanique :



### Important T5.1 : Transformations réversibles ou non

◇ **Réversible** : une transformation est réversible si

- ▷
- ▷




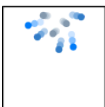
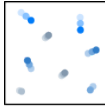
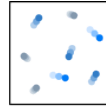
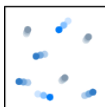
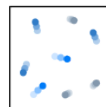
◇ **Irréversible** :

- ▷ le système **ne peut pas suivre** la transformation en **sens inverse** avec les mêmes états intermédiaires.
- ▷ les causes :

## Exemple T5.1 : Transformations réversibles ou non

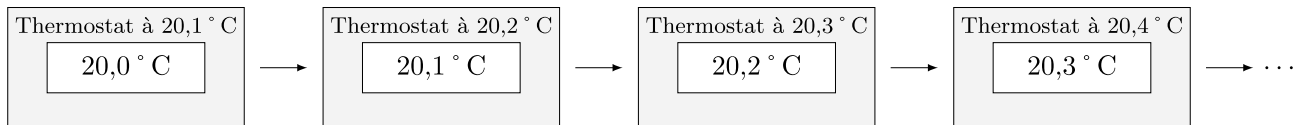
## Entropie d'une goutte d'encre

En plaçant une goutte de colorant dans de l'eau, celle-ci se répartit dans l'espace disponible, **sans retour en arrière possible**, ce qui s'explique par les micro-états compatibles avec chaque situation.

	État initial	État ultérieur
Macro-état		
Micro-état	 	   

## Chauffage d'un corps

Pour chauffer un corps de manière réversible, il faut donc qu'il n'y ait pas de réaction chimique activée par la chaleur, que la température soit initialement homogène dans le corps, et que chaque variation soit infinitésimale. Ainsi, on peut procéder comme suit :



## I/C Second principe et cas particuliers

## Important T5.2 : Second ppe. de la thermodynamique

Il existe une **fonction d'état**, nommée **entropie** et notée  $\mathcal{S}$ , qui est **extensive** mais qui **ne se conserve pas**. Au cours d'une transformation d'un système fermé, elle varie selon la loi :

Unité

## Entropie échangée

Pour un système échangeant de la chaleur avec l'extérieur à  $T_{\text{ext}}$ , l'entropie échangée est

## Entropie créée

L'entropie créée ne peut **qu'augmenter**, et on a :

◇ Irréversible :

◇ Réversible :

Dans l'exemple de chauffage réversible précédent, on pourra montrer en TD que l'entropie créée est nulle, rendant effectivement la transformation réversible.

## Attention T5.1 : Variation d'entropie

L'entropie d'un système **isolé** tend naturellement vers son augmentation, et l'entropie créée ne fait qu'augmenter, par contre **l'entropie d'un système non-isolé peut décroître** : il est tout à fait possible d'avoir  $\Delta\mathcal{S} < 0$  pour un système qui a été « ordonné » par un autre qui aura alors été « désordonné ».

♥ Implication T5.1 : Entropie de cas particuliers

- ◇ Transformation cyclique :  $\mathcal{S}$  étant une fonction d'état, on a
  - ◇ Transformation adiabatique : pas d'échange de chaleur, donc  $Q = 0$ , ainsi  $d\mathcal{S} = \frac{dQ}{T} = 0$
  - ◇ Transformation monotherme : en contact avec un thermostat de  $T_{\text{ext}} = T_0 = \text{cte}$ , on a  $d\mathcal{S} = \frac{dQ}{T_0}$
- C'est également vrai pour les transformations isothermes, qui sont forcément monothermes.
- ◇ Transformation polytherme : en contact avec plusieurs thermostats, comme  $\mathcal{S}$  est additive on obtient  $d\mathcal{S} = \sum \frac{dQ_i}{T_i}$

Remarque T5.1 : Travail et chaleur

On remarque que pour le premier principe, travail et chaleur jouent un rôle équivalent. Ça n'est pas le cas pour le second principe. Quand elle a été introduite par CLAUSIUS en 1864, son but était justement de différencier entre **travail utile ou non**. Un système d'énergie « ordonnée » va évoluer dans le sens de son désordre, et pas dans le sens inverse. Une fois l'état d'**équilibre atteint**, l'énergie restante est sous forme de **chaleur**, et n'est pas utile, pas récupérable.

♥ Définition T5.3 : Transformation isentropique

Elle est isentropique si l'entropie ne varie pas au cours de la transformation. Elle doit donc être :

◇  $d\mathcal{S} = 0$  ◇  $\mathcal{S} = \text{cte}$

## II Expressions de l'entropie

Compétences du programme

En MPSI, il ne vous est ni demandé de savoir les démontrer, ni de connaître les formules de variation d'entropie. Elles doivent être données, et il faut « juste » savoir les utiliser.

Dans le premier chapitre, nous avons introduit le concept de grandeur d'état, et affirmé que seul un petit nombre d'entre elles servaient à décrire le système (ce sont les variables d'états). L'entropie d'un système fait partie des grandeurs d'état, et elle se relie aux autres par les définitions suivantes :

Définition T5.4 : (HP) Relations de MAXWELL

On définit la température et la pression thermodynamiques par :

Ainsi, les variables d'état naturelles de  $u$  sont  $\mathcal{S}$  et  $V$ .

Propriété T5.1 : (HP) Identités thermo. et varia° d'entropie

On peut alors ré-écrire les variations des fonctions d'état  $dU$  et  $d\mathcal{H}$  en fonction de  $\mathcal{S}$ ,  $V$  et  $P$  plutôt que  $T$ ,  $V$  et  $P$ , et isoler les variations d'entropie :

Première identité

Seconde identité

D'où

D'où

### Démonstration T5.1 : (HP) Identités thermo. et varia° d'entropie

#### Première identité

D'où

#### Seconde identité

D'où

### Remarque T5.2 : Correspondances entre définitions

Ces grandeurs définies grâce à l'entropie sont identifiées à celles construites à partir de la théorie cinétique.

## II/A Phases condensées

### Propriété T5.2 : $\Delta S^{\text{cond}}$

L'entropie d'une phase condensée ne dépend que de la température, et on a

### Démonstration T5.2 : (HP) $\Delta S^{\text{cond}}$

On a  $dV = 0$ , donc d'après l'expression de l'entropie (Propriété T5.1) :

### Application T5.1 : Entropie d'un mélange condensé

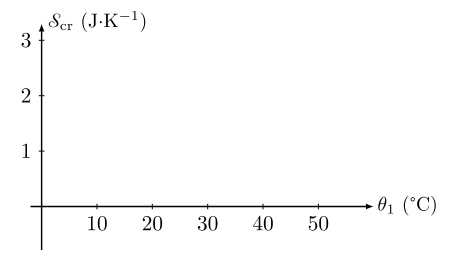
On peut vérifier avec cette expression que l'état final d'un mélange correspond bien au maximum de l'entropie du système. Pour cela, on mélange une même masse  $m = 300 \text{ g}$  d'eau à  $T_{i,1} = 50 \text{ °C}$  et d'eau à  $T_{i,2} = 20 \text{ °C}$  dans un calorimètre. On le suppose parfaitement calorifugé, et on néglige pour simplifier sa capacité calorifique. On admet que la température d'équilibre est de  $\theta_f = 25 \text{ °C}$ .

On donne  $\Delta S = mc \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right)$  la variation d'entropie d'une phase condensée. On note  $T_1$  et  $T_2$  la température des masses d'eau **hors équilibre**.

- 1 Faire un bilan d'enthalpie pour exprimer  $T_2$  en fonction de  $T_{i,2}$ ,  $T_{i,1}$  et  $T_1$ .
- 2 Exprimer la variation d'entropie du système en fonction des 4 températures, puis en remplaçant  $T_2$  par le résultat précédent. En déduire l'expression de l'entropie créée  $S_{\text{cr}}$ , puis la tracer en fonction de  $T_1$ . Conclure.

1

2



**Conclusion :**

## II/B Gaz parfait

### Propriété T5.3 : $\Delta S^{\text{G.P.}}$

L'entropie d'un gaz parfait caractérisé par  $(P, V, T)$  peut s'exprimer :

et sa variation peut s'écrire :

### Démonstration T5.3 : (HP) $\Delta S^{\text{G.P.}}$

D'après l'expression de l'entropie *via* la première identité (Propriété T5.1) :

On trouve la deuxième formule avec la seconde identité, et la troisième en utilisant l'équation d'état du gaz parfait. ■

### Application T5.2 : Transfo° isoV. et monoT. d'un G.P.

Soit un gaz parfait passant de l'état initial  $I (T_i, P_i, V_i = V_0)$  à un état final  $F (T_f, P_f, V_f = V_0)$  en le mettant en contact avec un thermostat de température  $T_{\text{ext}} = T_f$ .

- 1 Déterminer  $\Delta S$ ,  $S_{\text{ech}}$  et  $S_{\text{cr}}$  en fonction de  $C_V$ ,  $\gamma$  et  $x = \frac{T_i}{T_f}$ . Conclure sur la nature réversible ou non de la transformation par un raisonnement mathématique.
- 2 Reprendre les questions pour une transformation **isobare** et monotherme.

1 ◇

◇

◇

2

### ♥ Loi T5.1 : de LAPLACE

Pour une transformation **adiabatique** et **réversible** (donc isentropique) d'un **gaz parfait**, les paramètres d'état sont reliés par :

où  $\gamma > 1$  est le coefficient adiabatique du fluide.

### Attention T5.2 :

Il est nécessaire de **connaître** et **citer** les conditions :

- ◇
- ◇
- ◇

### Preuve T5.1 : Loi de LAPLACE

On part de la 3<sup>e</sup> expression de l'entropie d'un gaz parfait (Propriété T5.3) en factorisant par  $C_V$  :

On retrouve les autres formes à partir de ce résultat (cf. Dm.T3.5), ou en les démontrant à partir des autres formules de  $\Delta S$  avec les expressions de  $C_V$  et  $C_P$  en fonction de  $\gamma$  ( $C_V = nR/(\gamma - 1)$  et  $C_P = \gamma C_V$ ). ■

## II/C Changement d'état

### ♥ Propriété T5.4 : Entropie de changement d'état

Pour une transformation isotherme à la température  $T$  (et donc isobare à  $P = P_{\text{sat}}(T)$ ), la **transition de phase est réversible** et l'entropie massique de changement d'état est

### Démonstration T5.4 : Entropie de changement d'état

Elle est réversible car peut être faite en sens inverse et est en équilibre permanent. Alors,

### Remarque T5.3 : Entropie de changement d'état

On a alors  $\Delta h$  du même signe que  $\Delta s$ , ce qui explique lesquelles sont positives et lesquelles sont négatives étant donné l'augmentation du désordre.

### Application T5.3 : Calorimétrie avec changement d'état

On place  $m_0 = 40$  g de glaçons à  $T_0 = 0^\circ\text{C}$  dans  $m_1 = 300$  g d'eau à  $T_1 = 20^\circ\text{C}$  à l'intérieur d'un calorimètre de capacité  $C = 150 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ . Les glaçons fondent entièrement et il reste de l'eau à  $T_f = 282,5 \text{ K}$ . Déterminer l'entropie créée et conclure sur sa réversibilité. On donne  $\ell_{\text{fus}} = 330 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ .

### ♥ Outils T5.1 : Bilans d'entropie

- 1 **Modéliser** le système : gaz parfait ou phase condensée? Équilibre diphasé ou monophasé?
- 2 Calculer la variation d'**entropie totale** avec la formule pertinente;
- 3 Calculer l'**entropie échangée**  $\mathcal{S}_{\text{ech}}$  selon les conditions extérieures (voir Cas particuliers T5.1), en général 
$$\mathcal{S}_{\text{ech}} = \int_I^F \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}};$$
- 4 Calculer l'**entropie créée** par  $\mathcal{S}_{\text{cr}} = \Delta S - \mathcal{S}_{\text{ech}}$ ;
- 5 **Conclure** quant à la nature réversible ( $\mathcal{S}_{\text{cr}} = 0$ ) ou irréversible ( $\mathcal{S}_{\text{cr}} > 0$ ) de la transformation.