

Deuxième principe, bilan d'entropie

–Imagine what would happen if you just threw the laws of physics out the window.

–Entropy. Chaos...

Stargate Atlantis (saison 3, épisode 8, 2006)

Bibliographie

⚡ Cap Prépa Physique MPSI–PCSI–PTSI, Pérez, 2013 → Chapitre 17

Le premier principe traduit la conservation de l'énergie lors de l'évolution d'un système. Cependant il ne dit rien sur la nature de cette évolution, peut-on retourner de l'état final à l'état initial en passant par le même chemin ou faut-il appliquer des contraintes drastiquement différentes ? Jusqu'ici nous avons intuitivement deviné le sens d'évolution d'une transformation, or le premier principe n'interdit pas de revenir en arrière. Cela ne fait pas du premier principe un outils faible ou bancale, comme toujours en physique il ne faut pas essayer de faire dire à un principe ou une loi quelque chose qu'il ne décrit pas ! La thermodynamique admet un deuxième principe, c'est celui-ci qui nous donnera des informations sur le sens d'évolution d'une transformation.

Historiquement ce second principe a été introduit pour traduire la dissymétrie entre chaleur et travail, alors que le premier principe considère ces deux quantités comme parfaitement équivalentes. Derrière l'approche quasi-phénoménologique que nous allons voir se cache les travaux théorique de Boltzmann sur la description statistique des systèmes thermodynamiques qui dépasse largement le cadre de ce cours.

Soit deux corps en contact pouvant échanger de l'énergie sous forme de chaleur. Lors de l'étude de cette situation nous avons assez intuitivement avancé que les deux corps évoluent pour équilibrer leur température. Cependant les considération énergétiques du premier principe n'interdisent pas que le système évolue pour aboutir à des températures différentes tant que l'énergie totale du système isolé est conservée. Le premier principe est un principe de conservation de l'énergie au sein d'un système isolé mais ne donne aucune information sur le « sens » d'évolution du système étudié. Pourtant un système isolé ne peut subir n'importe quelle transformation ! Un système évoluera toujours d'un état hors équilibre vers un état d'équilibre et pas l'inverse.

I Deuxième principe de la thermodynamique

1.1 Énoncé du deuxième principe

⚡ Deuxième principe de la thermodynamique

À tout système thermodynamique est associé une **fonction d'état** $S(T, V)$ appelée entropie, grandeur **non conservative et extensive** s'exprimant en JK^{-1} .

⚡ Bilan d'entropie

La variation d'entropie $\Delta S = S_2 - S_1$ au cours d'une transformation d'un système fermé d'un état (1) vers un état (2) est donnée par

$$\Delta S = S_r + S_c \geq S_r ;$$

avec S_r l'entropie reçue par le système et $S_c \geq 0$ l'entropie créée dans le système.

- Pour une transformation irréversible $S_c > 0$.
- Dans le cas limite d'une transformation réversible $S_c = 0$.

Remarque : L'entropie a été introduite en 1864 par Clausius. Le mot entropie vient du grec *entropê* signifiant « retour en arrière ».

Remarque : L'entropie créée dans un système est par définition positive ou nulle. Donc si lors d'une transformation de l'entropie est créée dans un système isolé, on ne peut revenir dans l'état initial car il faudrait « détruire » de l'entropie ce qui est impossible. Ainsi cette quantité thermodynamique nous permet d'étudier le sens d'évolution des systèmes.

†* *Rudolf Clausius (1822–1888) : physicien allemand.*

⚡ Bilan d'entropie appliqué à un système isolé

Un système isolé ne peut rien échanger avec l'extérieur, ainsi son entropie ne peut que croître $\Delta S = S_c \geq 0$.

Remarque : Le plus grand système isolé que l'on peut imaginer est l'univers, ainsi « l'entropie de l'univers augmente ».

Remarque : Lorsqu'un système isolé est à l'équilibre son entropie devient constante, i.e. il n'y a plus création d'entropie en son sein.

1.2 Caractère prédictif et conséquences

⚡ Transformation irréversible

L'évolution irréversible d'un système fermé d'un état (1) à un état (2) est caractérisé par $S_c > 0$. Le système ne peut suivre la même transformation en sens inverse en passant par les mêmes états intermédiaires car sinon de l'entropie devrait être « détruite ».

Les principales causes d'irréversibilité d'une transformation sont :

- La non uniformité d'une grandeur thermodynamique au sein du système ou entre le système et le milieu extérieur.
- L'existence de phénomènes dissipatifs.

Exemples : Deux blocs en contact initialement à des températures différentes, mouvement d'un objet sur une table avec frottements, une goutte d'encre placée dans un liquide se diffuse de façon irréversible.

⚡ Transformation réversible

Une transformation est dite réversible si

- elle est quasi-statique, i.e. si le système est en équilibre interne à tous les instants ;
 - on peut à tout instant inverser le sens d'évolution du système par une modification infinitésimale des paramètres extérieurs.
- Une telle transformation est associée à une création d'entropie nulle $S_c = 0$.

II Bilan d'entropie

2.1 Expression des termes d'entropie

Les travaux historiques de Clausius ont permis d'établir les identités suivantes à propos de l'entropie reçue par un système au cours de son évolution.

⚡ Expression de l'entropie échangée avec un thermostat (admis)

L'entropie reçue par un système lors d'une transformation dépend du transfert thermique reçu par ce système :

Nature de l'évolution	Entropie échangée	Commentaire
Adiabatique	$S_r = 0$	
Monotherme	$S_r = \frac{Q}{T_0}$	Syst. reçoit transfert thermique d'un thermostat de température T_0
Polytherme	$S_r = \sum_i \frac{Q_i}{T_i}$	Syst. reçoit transfert thermique de plusieurs thermostats i .

Remarque importante : Pour le premier principe travail et chaleur ont un rôle équivalent, ce n'est pas le cas pour le deuxième principe.

⚡ Définition des grandeurs thermodynamiques

On introduit la température thermodynamique et la pression thermodynamique comme

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V ; p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S .$$

Remarque : Ces grandeurs définies grâce à des outils thermodynamiques sont identifiées à celles construites à partir de la théorie cinétique.

⚡ Identité thermodynamiques (Programme de Spé mais utiles ici)

Il est possible d'écrire les fonctions d'états U et H en fonction de S , V et p plutôt que T , V et p .

- Première identité thermodynamique $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV = TdS - pdV$.
- Seconde identité thermodynamique $dH = d(U + pV) = dU + Vdp + pdV = TdS + Vdp$.

⚡ Expression de la variation d'entropie

La variation d'entropie au cours d'une transformation élémentaire s'écrit (d'après la première identité thermodynamique)

$$dS = \frac{dU}{T} + p \frac{dV}{T} .$$

Ainsi la variation au cours d'une transformation d'un état (1) vers un état (2) s'écrit

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dU}{T} + p \frac{dV}{T} .$$



Transfert thermique « élémentaire » spontané

Soit deux solides en contact l'un avec l'autre, déterminer le sens spontané du transfert thermique.

$$dU_1 + dU_2 = 0, dS_1 + dS_2 \geq 0, \text{ id. thermo. } dS_1 = \frac{dU_1}{T_1} \text{ ainsi } dS = dU_1 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \geq 0.$$

Si $T_1 > T_2$ alors $dU_1 \leq 0$ transfert thermique de (1) vers (2).

De même que pour le premier principe, un des termes des bilans entropiques ne possède pas d'expression connue (ici S_c) cependant la connaissance de la variation d'entropie totale du système et de l'entropie échangée permet de déterminer cette dernière inconnue.

⚡ Expression de la création d'entropie

Le terme de création d'entropie n'a pas d'expression, on le trouve en utilisant la relation suivante $S_c = \Delta S - S_r$.

2.2 Entropie du gaz parfait



TD22 – App1

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{C_v dT}{T} + \frac{PdV}{T} = \int_1^2 C_v \frac{dT}{T} + \int_1^2 nR \frac{dV}{V} = C_v \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) .$$

⚡ Entropie d'un gaz parfait

L'entropie de n moles de gaz parfait à l'équilibre est donnée par $S(T, V) = C_v \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + nR \ln \left(\frac{V}{V_0} \right) + S_0$ avec $S_0 = S(T_0, V_0)$ l'entropie du gaz parfait dans l'état (T_0, p_0, V_0) choisi comme origine.

Remarque : La constante S_0 peut être estimée par l'intermédiaire du « troisième principe de la thermodynamique » énoncé par Nernst : « l'entropie de tout corps cristallisé tend vers 0 quand la température tend vers 0. »

†* *Walther Nernst (1864–1941) : chimiste allemand et prix Nobel de chimie 1920.*

? TD22 – App2

$$S(T, p) = C_p \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) - nR \ln \left(\frac{p}{p_0} \right) + S_0 ; S(p, V) = C_p \ln \left(\frac{p}{p_0} \right) + C_p \ln \left(\frac{V}{V_0} \right) + S_0 .$$

$$S(T, V) = C_v \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + nR \ln \left(\frac{V}{V_0} \right) + S_0 = \frac{nR}{\gamma - 1} \left(\ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + (\gamma - 1) \ln \left(\frac{V}{V_0} \right) \right) + S_0 = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln \left(\frac{TV^{\gamma-1}}{T_0 V_0^{\gamma-1}} \right) + S_0 .$$

$$S = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln \left(\frac{T^\gamma p^{1-\gamma}}{T_0^\gamma p_0^{1-\gamma}} \right) = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln \left(\frac{pV^\gamma}{p_0 V_0^\gamma} \right) + S_0 .$$

2.3 Entropie d'une phase incompressible et indilatable

? TD22 – App3

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{C_v dT}{T} = C_v \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) = mc \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) .$$

⚡ Entropie d'une phase incompressible et indilatable

L'entropie d'une masse m de phase incompressible et indilatable ne dépend que de sa température

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

avec $S_0 = S(T_0)$ l'entropie de la phase incompressible et indilatable dans l'état (T_0, p_0, V_0) choisi comme origine et c la capacité thermique massique supposée indépendante de la température.

2.4 Conséquence : Loi de Laplace

†* *Pierre-Simon de Laplace (1749–1827) : mathématicien, astronome et physicien français.*

Considérons un **gaz parfait** subissant une évolution **adiabatique** et **réversible** de **coefficient adiabatique** γ constant au cours de la transformation. La variation d'entropie d'un gaz parfait s'écrit sous forme compacte

$$\Delta S = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln \left(\frac{T_2 V_2^{\gamma-1}}{T_1 V_1^{\gamma-1}} \right) = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln \left(\frac{T_2^\gamma p_2^{1-\gamma}}{T_1^\gamma p_1^{1-\gamma}} \right) = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln \left(\frac{p_2 V_2^\gamma}{p_1 V_1^\gamma} \right) .$$

– La transformation étant adiabatique, l'entropie échangée est nulle $S_r = \frac{Q}{T_0} = 0$.

– La transformation étant réversible, l'entropie créée est nulle $S_c = 0$.

Ainsi la variation d'entropie est nulle, ce qui conduit à $TV^{\gamma-1} = \text{cste}$; $T^\gamma p^{1-\gamma} = \text{cste}$; $pV^\gamma = \text{cste}$.

⚡ Loi de Laplace

Soit un système fermé constitué d'un **gaz parfait**, de coefficient adiabatique γ constant subissant une transformation **adiabatique** et **réversible** ; alors cette transformation est caractérisée par la loi de Laplace

$$pV^\gamma = \text{cste} .$$

? TD22 – App5

On peut également montrer la loi de Laplace pour des hypothèses plus faibles (gaz parfait en transformation adiabatique quasi-statique) en faisant un peu de calcul infinitésimal. Pour une transformation **infinitésimale adiabatique** ($\delta Q = 0$) **quasi-statique** ($p_{ext} = p$) d'un **gaz parfait** on a

$$dU = \delta Q + \delta W = -pdV = C_v dT ;$$

$$dH = dU + Vdp + pdV = Vdp = C_p dT .$$

On a donc l'égalité

$$dT = -\frac{pdV}{C_v} = \frac{Vdp}{C_p} \Rightarrow \frac{dp}{p} = -\frac{C_p}{C_v} \frac{dV}{V} = -\gamma \frac{dV}{V} \Rightarrow \ln \frac{p}{p_0} = -\gamma \ln \frac{V}{V_0} \Rightarrow \ln \frac{pV^\gamma}{p_0 V_0^\gamma} = 0 \Rightarrow pV^\gamma = p_0 V_0^\gamma .$$

Remarque : Il est simple de représenter une transformation adiabatique réversible d'un gaz parfait dans les diagrammes thermodynamiques que nous connaissons par exemple

- pour le diagramme de Clapeyron $p \propto 1/v^\gamma$;
- pour le diagramme de phase $p \propto 1/T^{1-\gamma}$;
- pour le diagramme d'Amagat $pV \propto p^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$.

? **Représenter (en les justifiant) les transformations isotherme, isobare, isochore et adiabatique réversible pour un gaz parfait monoatomique dans les trois diagrammes nommés ci-dessus.**

2.5 Détente de Joule et Gay–Lussac (Complément)

Pour plus de détails sur ce dispositif voir le chapitre précédent.

Lors de cette expérience un gaz parfait subit une détente d'un état (1) vers un état (2) tel que $T_1 = T_2$ et $2V_1 = V_2$. Ainsi la variation d'entropie s'écrit

$$\Delta S = nR \ln 2.$$

L'enceinte étant calorifugée il n'y a aucun transfert thermique et donc $S_r = 0$. Ainsi l'entropie créée est non nulle $S_c = \Delta S = nR \ln 2 > 0$.

⚡ Évolution d'entropie d'un système isolé

Cette transformation est donc irréversible. Plus généralement on peut conclure que l'entropie d'un système isolé ne peut que croître et que l'évolution d'un système isolé s'arrête lorsque l'entropie atteint un maximum.

2.6 Thermostat

On considère un système \mathcal{S} subissant une évolution monotherme. Le seul échange est un transfert thermique avec le thermostat \mathcal{T} à la température T_0 . Le thermostat reçoit donc un transfert thermique $-Q$ de la part du système.

⚡ Variation d'entropie d'un thermostat

On peut montrer que la variation d'entropie d'un thermostat s'écrit

$$\Delta S_{\mathcal{T}} = -\frac{Q}{T_0};$$

avec Q la chaleur reçue par le système en contact avec le thermostat \mathcal{T} de température T_0 .

? TD22 – App4

Justification résultat ci-dessus.

Le système subissant une transformation monotherme il reçoit l'entropie $S_{r,\mathcal{S}} = \frac{Q}{T_0}$. Le système $\mathcal{S} \cup \mathcal{T}$ étant isolé le thermostat reçoit l'entropie

$$S_{r,\mathcal{T}} = -S_{r,\mathcal{S}} = -\frac{Q}{T_0}.$$

Ainsi on peut écrire

$$S_{c,\mathcal{T}} = \Delta S_{\mathcal{T}} - S_{r,\mathcal{T}} = -\frac{Q}{T_0} + \frac{Q}{T_0} = 0.$$

⚡ Bilan d'entropie pour un thermostat

L'évolution d'un thermostat échangeant un transfert thermique avec un système \mathcal{S} est réversible.

III Retour sur les transitions de phases

⚡ Entropie massique de transition de phase

Considérons la transition de phase isobare $\alpha \rightarrow \beta$ d'un corps pur à la température T_0 . La variation d'entropie massique associée à cette transition de phase est définie par

$$\Delta s_{\alpha \rightarrow \beta}(T_0) = s_{\beta}(T_0) - s_{\alpha}(T_0);$$

où $s_{\alpha}(T_0)$ est l'entropie massique du corps pur dans la phase α et $s_{\beta}(T_0)$ l'entropie massique dans la phase β à la température T_0 .

⚡ Entropie massique des corps purs

En général on aura $s_s < s_l < s_g$, ainsi la fusion est associée à une variation d'entropie massique $\Delta s_{fus} = s_l - s_s > 0$ et la vaporisation $\Delta s_{vap} = s_g - s_l > 0$.

Considérons une transition de phase réversible d'un système à la température T_0 alors l'entropie créée est nulle, i.e. $\Delta S = S_r = \frac{Q}{T_0}$ avec T_0 la température du mélange diphasé à l'équilibre thermique. De plus la variation d'enthalpie d'un tel système s'écrit $\Delta H = Q$. On peut donc relier sous ces hypothèses la variation d'enthalpie avec la variation d'entropie.

⚡ Variation d'entropie et d'enthalpie massique lors d'une transition de phase

Lorsque l'on fait subir une transition de phase à un corps pur d'une phase α vers une phase β , de manière réversible à la température T_0 , les variations d'entropie et d'enthalpie massique sont reliées par

$$\Delta s_{\alpha \rightarrow \beta}(T_0) = \frac{\Delta h_{\alpha \rightarrow \beta}(T_0)}{T_0}.$$

Conséquence : On retrouve les chaleurs latentes de changement d'état sont de même signe que la variation d'entropie massique lors du changement de phase considéré.

? TD22 – App6

? TD22 – Ex11

IV Interprétation de l'entropie

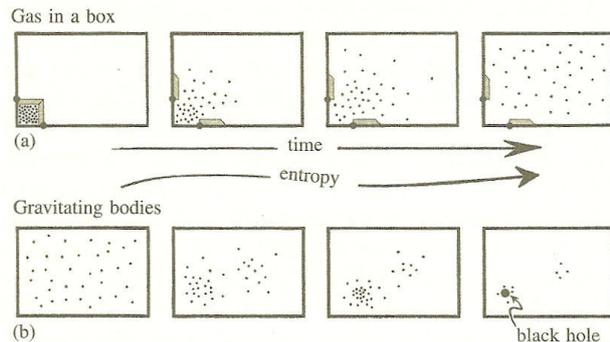
Il existe une interprétation qualitative de l'entropie lié à ce que l'on appelle le **désordre dynamique**.

 En physique cette notion de désordre n'a pas le sens de ce que l'on peut rencontrer dans votre chambre, on parle de désordre **dynamique** qui qualifie le **manque d'information** sur le système. Cette description de l'entropie est à rapprocher de la théorie de l'information de Shanon qui fait généralement l'objet de cours de Master d'informatique théorique.

Exemple : Soit deux liquides miscibles, si ils sont séparés l'entropie sera plus faible que si ils sont mélangés. Dans le premier cas on peut aisément localiser chacun des liquides dans le récipient mais ensuite il devient impossible de faire la distinction : de l'information est perdue. De plus, l'entropie d'un système isolé est croissante donc, spontanément, les liquides se mélangent. En considérant toujours le mélange comme isolé, il est impossible de diminuer son entropie et donc de séparer les liquides.

Exemple : Détente de Joule et Gay-Lussac, un gaz localisé dans une sous-partie d'une enceinte présente une entropie plus faible que si il est localisé dans l'ensemble de l'enceinte. Il est plus dur de localiser chaque particule avec un nombre restreint d'information.

Exemple contre-intuitif : Dans le cas des systèmes auto-gravitant (ex : les nuages inter-stellaires), l'entropie augmente au cours de l'effondrement du nuage, l'interprétation naïve de l'entropie par le mot « désordre » n'est pas la bonne. Il s'agit bien d'un problème de **désordre dynamique**, les particules sont certes plus rapprochées les unes des autres mais il est difficile de connaître parfaitement leur localisation de part l'agitation qui règne autour d'un objet massif.

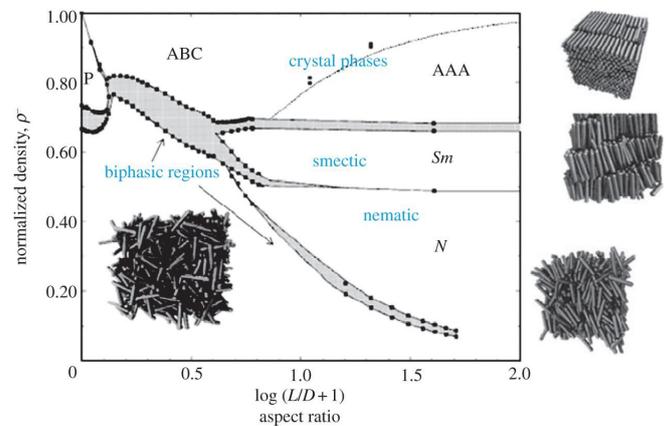


Exemple : Pour les états courants de la matière,

- un solide possède une structure ordonnée sur une grande distance ainsi la donnée d'un nombre restreint d'informations suffit pour connaître précisément la localisation de chaque constituant du système,
- un liquide ne présentant pas de structure à grande échelle aura une entropie plus élevée que son solide car il est plus difficile de localiser chacun des constituant du système,
- un gaz nécessite encore plus d'informations pour connaître la position de chacun de ses constituants..

Exemple contre-intuitif : L'entropie des cristaux liquides est plus grande quand toutes les molécules sont alignées entre-elles, car elles pourront glisser les unes par rapport aux autres : ceci augmente le désordre dynamique.

- Dans la phase nématique (N) et liquide (partie inférieure gauche du graphique) les particules sont orientées aléatoirement : il y a un fort « désordre orientationnel » mais un faible désordre dynamique car les molécules se bloquent mutuellement.
- Dans la phase cristalline (P, ABC et AAA), les molécules interagissent à grande échelle : il s'agit d'une phase solide d'entropie faible.
- Dans la phase smectique (Sm), les molécules présentent un faible « désordre orientationnel » mais glissent les unes sur les autres, la phase présente un fort désordre dynamique. C'est cette phase qui présentera l'entropie la plus élevée.
- Les zones grises correspondent à des équilibres multiphasiques.



La chambre ci-dessous est-elle bien rangée ? Que dire de la notion de désordre ?



Remarque : Pour une interprétation statistique de l'entropie voir le *Devoir Maison* correspondant.