

Chapitre 24 : Second principe, entropie

1 Second principe de la thermodynamique

Certaines transformations thermodynamiques ne peuvent évoluer spontanément que dans un sens (transfert thermique entre deux corps de température différentes, diffusion d'une goutte d'encre dans l'eau, transformation chimique dans une pile électrique, etc...). Ces transformations sont dites irréversibles ; elles ne peuvent pas être observées spontanément en sens inverse, à moins de remonter dans le temps.

Il serait souhaitable que la thermodynamique possède les outils qui permettraient de prévoir le caractère irréversible ou non d'une transformation et le cas échéant de prévoir le sens d'évolution. Nous allons voir dans ce chapitre que ce rôle est dévolu au second principe de la thermodynamique. Celui-ci complète le premier principe en orientant la flèche du temps dans l'étude des transformations thermodynamiques.

Si une transformation est irréversible, le seul sens d'évolution possible est celui qui s'écoule dans le sens positif de la flèche du temps.

1.1 Énoncé historique de Clausius (1850)

La chaleur ne passe pas spontanément d'un corps froid à un corps chaud.

Ce second principe exprimé par Clausius met en exergue l'une des causes fondamentales d'irréversibilité dans la nature : la diffusion (ou conduction) thermique. Il en existe d'autres : diffusion de particule, frottements mécaniques, effet Joule, réaction chimique spontanée, etc...

1.2 Énoncé moderne

Pour tout système **fermé**, il existe une **fonction d'état extensive, non conservative**, appelée **entropie** (notée S), telle que sa variation entre deux dates successives t_1 et $t_2 > t_1$, s'écrit sous la forme :

$$\Delta S = S_e + S_c$$

Où S_e est appelée **entropie échangée** au cours de la transformation et S_c , appelée **entropie créée**, est une grandeur toujours positive ou nulle :

- $S_c > 0$ ssi la transformation est irréversible,
- $S_c = 0$ ssi la transformation est réversible.

Écrit sous forme différentielle (c'est-à-dire sur une transformation infinitésimale (τ)), il devient :

$$dS = \delta S_e + \delta S_c$$

$$\text{avec } \delta S_c \geq 0 : \begin{cases} \delta S_c > 0 & \text{ssi } (\tau) \text{ irréversible} \\ \delta S_c = 0 & \text{ssi } (\tau) \text{ réversible} \end{cases} \quad \text{et } \delta S_e = \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}}$$

où δQ est la chaleur infinitésimale reçue du milieu extérieur et T_{ext} la température au niveau de l'interface entre le système et le milieu extérieur.

1.3 Propriétés de l'entropie

L'unité S.I. d'entropie est le $J \cdot K^{-1}$.

S est extensive : si on réunit deux systèmes A et B : $S_{A+B} = S_A + S_B$.

S est une fonction d'état :

- ΔS entre deux états d'équilibre thermo donnés est indépendante du chemin suivi,
- $\Delta S = 0$ sur un cycle

L'entropie d'un système isolé ne peut qu'augmenter. Celle d'un système en évolution adiabatique aussi.

2 Fonction S de quelques systèmes particuliers

2.1 Gaz parfait de coefficient γ constant

On définit l'entropie d'un système à une constante près, en intégrant un bilan entropique élémentaire sur un chemin réversible. On obtient, pour le gaz parfait, l'expression suivante :

$$S(T, V) = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln T + nR \ln V + \text{Cste}$$

Ainsi, entre deux états d'équilibre thermo, la variation d'entropie d'un gaz parfait s'exprime sous la forme :

$$\Delta S = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

On retient que ce résultat est valable *pour toute transformation*, même irréversible, puisque ΔS ne dépend pas du chemin suivi.

Rq : On peut tout à fait exprimer l'entropie d'un gaz parfait avec les variables d'état T et P , en utilisant l'équation d'état :

$$S(T, P) = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1} \ln T - nR \ln P + \text{Cste}$$

Applications : Pour un gaz parfait :

- Au cours d'une transformation isochore : $\Delta S = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln \frac{T_2}{T_1} = C_V \ln \frac{T_2}{T_1}$
- Au cours d'une transformation isobare : $\Delta S = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1} \ln \frac{T_2}{T_1} = C_P \ln \frac{T_2}{T_1}$

2.2 Phase condensée

L'entropie d'une phase condensée s'exprime sous la forme :

$$S(T) = C \ln T + \text{Cste}$$

3 Analyse entropique d'une transformation physique : quelques exemples

L'objectif d'une analyse entropique consiste généralement à déterminer si une transformation peut être considérée comme réversible ou non (voire à déterminer si elle peut exister). D'après le critère énoncé dans le deuxième principe, cela consiste à **déterminer le signe de S_c** .

- si $S_c > 0$: la transformation est irréversible,
- si $S_c = 0$: la transformation est réversible,
- si $S_c < 0$: la transformation ne pourra jamais être observée.

On va illustrer sur différents exemples la manière de mener une analyse entropique.

3.1 Compression/détente adiabatique et quasi-statique d'un gaz parfait

En exploitant les lois de Laplace, établies au chapitre précédent, on montre qu'une telle transformation est réversible et que *l'entropie du gaz se conserve au cours de la transformation*. Aussi, on retient la propriété suivante :

Les lois de Laplace s'appliquent dans le cas d'une évolution **isentropique** d'un gaz parfait.

3.2 Solide mis en contact avec un thermostat

La transformation consiste à mettre un solide de température initiale T_i , de capacité thermique C , en contact thermique avec un thermostat de température T_0 .

1. En appliquant le premier principe, déterminer la chaleur Q reçue par le solide.
2. Exprimer l'entropie $S_c(x)$ créée par le solide au cours de la transformation en fonction de C et $x = \frac{T_i}{T_0}$.
3. Etudier les variations de $S_c(x)$ et en déduire la nature réversible ou non de la transformation.