

# Chapitre 23 : Second principe, entropie

## 1 Transformations irréversibles et réversibles

### 1.1 Sources d'irréversibilité

Une transformation irréversible se produit dans un sens mais jamais dans le sens contraire. Par exemple :

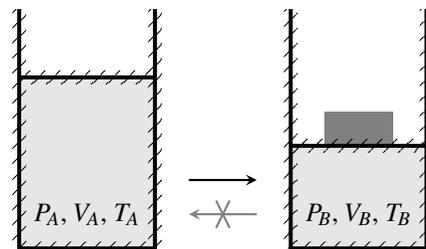
- Un transfert thermique peut s'opérer spontanément d'un corps plus chaud vers un corps plus froid, mais l'inverse n'est jamais observé.
- Un objet qui glisse sur un support peut ralentir sous l'effet des frottements (son énergie cinétique est convertie en énergie thermique) mais jamais un corps immobile ne se mettra spontanément en mouvement en prélevant de l'énergie thermique à son environnement.
- Un résistor parcouru par un courant consomme un travail électrique et le convertit en énergie thermique par effet Joule, mais on n'observe jamais un résistor prélever de l'énergie thermique pour fournir un travail électrique.

Il existe ainsi dans la nature des phénomènes fondamentalement irréversibles. En voici quelques exemples que l'on rencontrera en thermodynamique :

- la *diffusion* qui tend à imposer l'homogénéité d'un système. Par exemple :
  - diffusion thermique (transfert thermique spontané d'une zone de plus haute température vers une zone de plus basse température) ;
  - diffusion particulaire (transfert spontané de particules d'une zone plus dense vers une zone moins dense) ;
- les phénomènes *dissipatifs* qui convertissent de l'énergie d'une forme "ordonnée" (travail) en une forme "désordonnée" (transfert thermique). Par exemple :
  - frottements mécaniques ;
  - effet Joule.

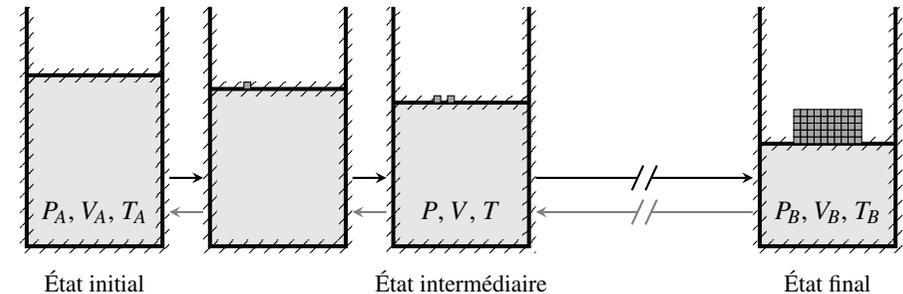
### 1.2 Modèle de la transformation réversible

Imaginons que l'on comprime un gaz dans une enceinte calorifugée en posant brutalement une masse sur le piston mobile. Après une période transitoire pendant laquelle le piston effectue des oscillations amorties, ce dernier finit par s'immobiliser dans une position finale plus basse que la position initiale. Cette transformation est irréversible puisque l'on n'observera jamais le piston, dans la position basse, se mettre spontanément en mouvement pour retrouver sa position initiale. Dans cet exemple l'irréversibilité vient des frottements entre le piston et les parois de l'enceinte. On peut s'en convaincre en notant que si les frottements étaient parfaitement nuls



alors, après avoir posé la masse sur le piston, celui-ci effectuerait des oscillations d'amplitude constante et le gaz reviendrait périodiquement dans son état initial.

Imaginons maintenant que l'on comprime le gaz **très lentement**, en posant successivement des grains de masse très faible, en attendant à chaque étape que l'équilibre s'établisse, jusqu'à obtenir une surcharge totale identique à celle de l'expérience précédente. Cette transformation est réalisée de telle sorte que le piston se déplace avec une vitesse moyenne quasi-nulle, ce qui signifie que l'on peut négliger les frottements. On peut ainsi envisager de réaliser la transformation inverse, qui consisterait à enlever les grains les uns après les autres. Le système reviendrait alors dans son état initial *en repassant par les mêmes états intermédiaires*, en sens inverse. Cette manière d'envisager la réversibilité suppose que l'on puisse définir les états intermédiaires du système, autrement dit que la transformation soit **quasi-statique**.



#### Transformation réversible

Une transformation ( $\tau$ ) est réversible si et seulement si :

- elle est quasi-statique ;
- il est possible de réaliser la transformation ( $\tau^{-1}$ ) qui repasse exactement par les mêmes états intermédiaires, en sens inverse.

Remarque : Le corollaire de cette définition est que toute transformation brutale est nécessairement irréversible.

Remarque : Il est important de noter qu'être quasi-statique est une condition nécessaire mais pas suffisante de la réversibilité. On peut rendre une transformation réversible en l'effectuant lentement, mais ce n'est pas systématique. Par exemple :

- On vient de voir qu'il est possible de rendre réversible la compression/détente adiabatique d'un gaz en l'effectuant lentement. Dans ce cas de figure l'irréversibilité (frottements mécaniques) tend à disparaître quand la vitesse moyenne de déplacement du piston tend vers zéro.
- En revanche, si l'on chauffe un gaz avec une résistance thermique, la transformation reste irréversible même si on l'effectue lentement. Il est impossible de convertir spontanément de l'énergie thermique en travail électrique.

Ces exemples montrent que le sens physique permet d'anticiper le fait qu'une transformation lente soit réversible ou non, mais cela ne constitue pas un argument irréfutable. Le second principe de la thermodynamique formalise mathématiquement la condition de la réversibilité. C'est un outil très puissant que l'on utilisera pour déterminer sans ambiguïté le caractère réversible ou non d'une transformation.

## 2 Second principe de la thermodynamique

### 2.1 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.

### 2.2 Énoncé moderne

Il existe une fonction d'état extensive, non conservative, appelée **entropie** (notée  $S$ ), telle que sa variation entre deux états d'équilibre, pour un système fermé, s'écrit sous la forme :

$$\Delta S = S_e + S_c$$

où  $S_e$  est appelée **entropie échangée** au cours de la transformation et  $S_c$  **entropie créée**, avec :

- $S_c > 0$  pour une transformation irréversible ;
- $S_c = 0$  pour une transformation réversible.

Pour une transformation infinitésimale il devient :  $dS = \delta S_e + \delta S_c$ .

#### Transformations observables et interdites

Dans la nature **aucune transformation ne peut détruire de l'entropie**. Les transformations observables sont classées en deux catégories :

- Celles qui créent de l'entropie ( $S_c > 0$ ) sont irréversibles ;
- Celles qui n'en créent pas ( $S_c = 0$ ) sont réversibles.

### 2.3 Propriétés de l'entropie

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

C'est une grandeur extensive : pour tous systèmes  $\Sigma_1$  et  $\Sigma_2$ ,  $S(\{\Sigma_1 + \Sigma_2\}) = S(\Sigma_1) + S(\Sigma_2)$ .

C'est une fonction d'état donc sa valeur est propre à un état d'équilibre donné :

- Au cours d'une transformation  $A \rightarrow B$  :  $\Delta S_{AB} = S_B - S_A$ . La variation d'entropie est indépendante du chemin suivi.
- Pour une transformation cyclique :  $\Delta S_{\text{cycle}} = 0$ .

Toute source d'irréversibilité crée de l'entropie ce qui implique, d'après le second principe, que **l'entropie d'un système isolé ne peut qu'augmenter**.

#### Entropie et désordre

L'entropie quantifie le degré de "désordre" d'un système thermodynamique.

Illustrons sur quelques exemples :

- Plus la température d'un gaz parfait est grande et plus l'agitation thermique est intense, ce qui contribue à augmenter le désordre. Tout autre paramètre étant fixé, l'entropie d'un gaz parfait augmente avec la température.
- Plus le volume d'un gaz parfait est grand et plus celui-ci "s'étale", ce qui contribue également à augmenter le désordre. Tout autre paramètre étant fixé, l'entropie d'un gaz parfait augmente avec son volume.
- Du point de vue de l'organisation à l'échelle microscopique un solide est plus "ordonné" qu'un liquide, lui-même plus ordonné qu'un gaz. L'entropie d'un corps augmente quand il passe de l'état solide à l'état liquide ou de l'état liquide à l'état gazeux.

### 2.4 Entropie échangée

Dans le second principe le terme d'entropie échangée  $S_e$  doit être interprété comme une quantité d'entropie algébriquement **reçue** par le système. Elle dépend de la nature de la transformation et le programme se limite à deux cas de figure (voir page suivante).

#### 2.4.1 Contact thermique avec un thermostat

Imaginons un système mis en contact thermique avec un thermostat de température  $T_{\text{ext}} = \text{Cste}$  et qui reçoit algébriquement le transfert thermique  $Q$ . Le terme d'entropie échangée vaut :

$$S_e = \frac{Q}{T_{\text{ext}}}$$

Remarque : Généralement on applique le premier principe pour exprimer le transfert thermique  $Q$  et ainsi déterminer l'entropie échangée en fonction des variables d'état (on traitera plusieurs exemples dans la partie suivante).

Remarque : Ce cas de figure est plus général que celui d'une transformation monotherme car il n'y a pas nécessairement équilibre thermique initial et final avec le thermostat.

Remarque : Si besoin cette relation permet de retrouver l'unité SI de l'entropie :  $J \cdot K^{-1}$ .

#### 2.4.2 Transformation adiabatique

Au cours d'une transformation adiabatique le terme d'entropie échangé est nul :  $S_e = 0$ .

#### Transformation adiabatique et réversible

Une transformation adiabatique et réversible est **isentropique** (l'entropie du système est constante au cours de la transformation).

## 2.5 Fonction d'état entropie

On admet l'expression de la fonction d'état entropie pour un gaz parfait et une phase condensée incompressible et indilatable. Ces entropies sont définies à une constante près, que l'on détermine généralement en choisissant arbitrairement un état de référence pour lequel  $S = 0$ .

### 2.5.1 Gaz parfait de coefficient $\gamma$ constant

#### Fonction d'état entropie d'un gaz parfait

L'entropie d'un gaz parfait peut s'exprimer comme une fonction de sa température et de son volume :

$$S_{GP}(T, V) = C_V \ln T + nR \ln V + C_{ste}$$

avec  $n$  la quantité de matière et  $C_V$  la capacité thermique à volume constant. En utilisant l'équation d'état des gaz parfaits on montre que l'entropie peut s'écrire de façon équivalente comme une fonction de la température et la pression :

$$S_{GP}(T, P) = C_P \ln T - nR \ln P + C_{ste}$$

avec  $C_P$  la capacité thermique à pression constante.

**Application :** Le bilan entropique d'un gaz parfait s'écrit différemment suivant la nature de la transformation subie  $(P_1, V_1, T_1) \rightarrow (P_2, V_2, T_2)$ . Par exemple :

- dans le cas général :  $\Delta S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$  ou bien  $\Delta S = C_P \ln \frac{T_2}{T_1} - nR \ln \frac{P_2}{P_1}$  ;
- pour une transformation isochore :  $\Delta S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1}$  ;
- pour une transformation isobare :  $\Delta S = C_P \ln \frac{T_2}{T_1}$  ;
- pour une transformation isotherme :  $\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = -nR \ln \frac{P_2}{P_1}$ .

### 2.5.2 Phase condensée incompressible et indilatable

#### Fonction d'état entropie d'une phase condensée

L'entropie d'une phase condensée incompressible et indilatable s'exprime comme une fonction de la température :

$$S_{Cd}(T) = C \ln T + C_{ste}$$

avec  $C$  la capacité thermique.

**Application :** La variation d'entropie d'une phase condensée s'écrit toujours :  $\Delta S = C \ln \frac{T_2}{T_1}$ .

## 3 Bilan entropique : quelques exemples

Un bilan entropique peut servir à déterminer si une transformation est réversible ou non. Dans ce cas la méthode consiste à calculer l'entropie créée à l'aide du second principe :  $S_c = \Delta S - S_e$ , puis à déterminer son signe.

- 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 un bilan 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 **isentropique**. Aussi, on retient la propriété suivante :

#### Transformation adiabatique et réversible

Les lois de Laplace s'appliquent dans le cas d'une évolution adiabatique et réversible (c'est-à-dire **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. Étudier les variations de  $S_c(x)$  et en déduire la nature réversible ou non de la transformation.