

## CHAPITRE 21

### Deuxième principe de la thermodynamique. Bilans d'entropie

Le **premier principe de la thermodynamique** est un principe de conservation (de l'énergie totale de l'univers au cours d'une transformation).

Il ne saurait à lui seul constituer les fondations de la thermodynamique, car il n'explique pas pourquoi certaines transformations ne sont pas observées en pratique. Par exemple, lors d'une détente de Joule-Gay-Lussac, une fois que le gaz occupe les deux compartiments, on ne le voit pas revenir spontanément dans le premier, alors que le premier principe ne l'interdit pas. Cette transformation (comme bien d'autres) est **irréversible**.

Le **deuxième principe de la thermodynamique** est un principe d'évolution.

Historiquement, il a été introduit pour préciser que les **transferts thermiques** ont toujours lieu des corps les plus chauds vers les corps les plus froids. Sa formulation moderne, sous forme mathématisée, est plus complexe et fait intervenir une nouvelle grandeur, l'**entropie** (notée  $S$ ), qui est l'une des plus riches et profondes de toute la physique.

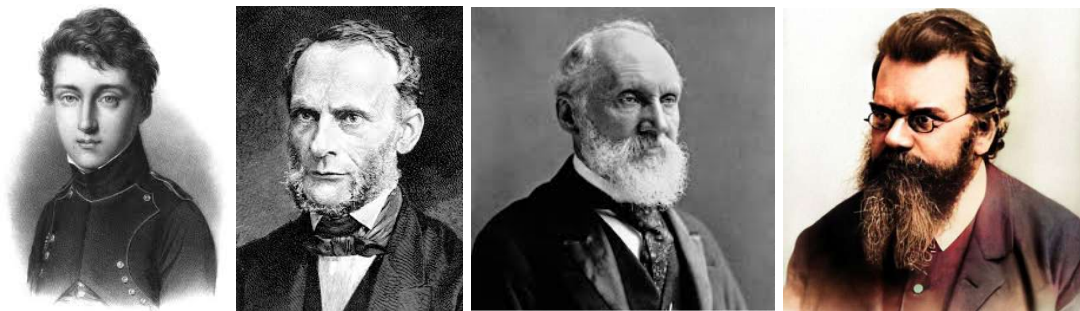


FIGURE 1 – De gauche à droite : Sadi Carnot (1796-1832), Rudolf Clausius (1822-1888), William Thomson/Lord Kelvin (1824-1907), Ludwig Boltzmann (1844-1906)

## 1 Énoncé et conséquences du deuxième principe

### 1.1 Énoncé du premier principe

Pour tout système thermodynamique fermé, il existe une fonction d'état extensive appelée **entropie** et notée  $S$ , dont la variation  $\Delta S = S_{\text{finale}} - S_{\text{initiale}}$  au cours d'une transformation se décompose en un terme d'échange et un terme de création :

$$\Delta S = S_{\text{éch}} + S_{\text{créée}} = \sum_i \frac{Q_i}{T_i} + S_{\text{créée}}$$

où  $Q_i$  désigne le transfert thermique reçu par le système au contact d'un thermostat à la température  $T_i$ , et l'**entropie créée** vérifie  $S_{\text{créée}} \geq 0$ . Le cas d'égalité  $S_{\text{créée}} = 0$  correspondant à une transformation **réversible** (autrement dit, qui pourrait avoir lieu en sens inverse).

## 1.2 Remarques importantes

- ▷ Par analyse dimensionnelle, l'unité de l'entropie est le  $J \cdot K^{-1}$ .
- ▷ La présence d'une inégalité dans une loi est rare en physique. Ici, elle est due au fait que l'état initial et l'état final ne sont pas interchangeables en cas de transformation irréversible. C'est ce qu'on appelle la "flèche du temps".
- ▷ Le cas particulier d'un **système isolé** est instructif : comme il n'y a pas d'échange d'énergie avec le milieu extérieur, l'entropie ne peut que croître, jusqu'à ce qu'un nouvel état d'équilibre soit atteint. En particulier, l'entropie de l'Univers tout entier ne peut qu'augmenter.
- ▷ Si une transformation est **adiabatique** ( $Q = 0$ ) et **réversible** ( $S_{créée} = 0$ ), alors elle est **isentropique** :  $\Delta S = 0$ .
- ▷ L'expérience montre qu'un apport d'énergie sous forme de transfert thermique permet de passer de l'état solide à l'état liquide, puis gazeux. Le deuxième principe permet d'en déduire l'augmentation de l'entropie associée. On envisage parfois l'entropie comme une mesure du "désordre" à l'échelle microscopique.

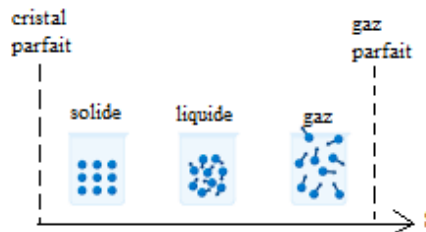


FIGURE 2 – Évolution schématique de l'entropie en lien avec les états de la matière

- ▷ Le deuxième principe ne permet d'évaluer que des variations d'entropie. La **troisième loi de la thermodynamique** définit l'origine des entropies de la façon suivante : un système solide parfaitement cristallisé a une entropie nulle à la température  $T = 0K$  :  $S = 0$ .
- ▷ Toute **cause d'irréversibilité** tend à faire augmenter l'entropie du système ( $S_{créée} > 0$ ). Nous les aborderons dans différents exercices. Il faut savoir les identifier.

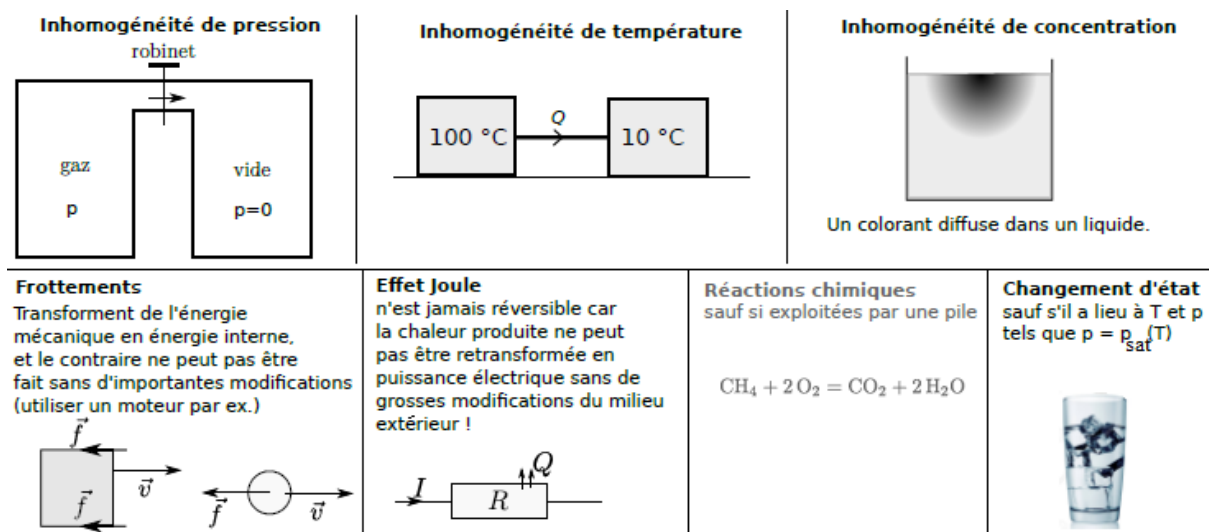


FIGURE 3 – Principales causes d'irréversibilité

▷ Il existe une interprétation statistique de l'entropie, due à Boltzmann (et hors programme !), en tant que mesure du nombre d'états microscopiques compatibles avec l'état macroscopique observé :

$$S = k_B \ln(\Omega)$$

où  $k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$  est la **constante de Boltzmann** et  $\Omega$  le nombre de microétats (états microscopiques) compatibles avec le macroétat (état macroscopique) observé. Seuls les macroétats sont accessibles à la mesure, l'entropie constitue donc une mesure du manque d'information sur l'état microscopique du système.

La loi de Boltzmann est compatible avec l'interprétation de l'entropie en tant que mesure du désordre microscopique, et avec le troisième principe de la thermodynamique.

## 2 Loi de Laplace

L'introduction de l'entropie dans le deuxième principe de la thermodynamique permet d'énoncer et exploiter un certain nombre de propriétés supplémentaires des gaz parfaits.

On définit le **coefficient isentropique de Laplace**  $\gamma$  d'un **gaz parfait** comme le rapport de ses **capacités thermiques** à pression et à volume constant :

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

On retiendra les résultats suivants :

- ▷ Pour un gaz parfait monoatomique,  $\gamma = 5/3$ .
- ▷ Pour un gaz parfait diatomique,  $\gamma = 7/5$ .

Nous admettrons le résultat suivant, appelé **loi de Laplace** : lors d'une évolution adiabatique et réversible d'un gaz parfait, les variables d'état vérifient :

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

L'équation d'état du gaz parfait conduit aux formulations équivalentes suivantes :

$$TV^{\gamma-1} = \text{cste}$$

et

$$T^\gamma P^{1-\gamma} = \text{cste.}$$

Les trois constantes sont différentes.

On a montré en exercice la **relation de Mayer** (cf TD20) pour un gaz parfait :

$$C_p - C_v = nR$$

sous forme extensive, ou

$$C_{p,m} - C_{v,m} = R$$

sous forme intensive.

Elle permet, en combinaison avec la définition du coefficient isentropique de Laplace, de trouver d'autres formules utiles :

$$C_{V,m} = \frac{R}{\gamma - 1}$$

et

$$C_{P,m} = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}$$

### Exercice d'application 1 :

#### CAPACITÉ TRAVAILLÉE :

Utiliser la loi de Laplace après avoir rappelé ses conditions d'utilisation.

1. L'hélium est assimilé à un gaz parfait. On suppose qu'il se détend de manière adiabatique et réversible à partir d'un état à pression  $P = 10^6 \text{Pa}$ ,  $T = 250 \text{K}$ , jusqu'à atteindre une pression égale à  $10^5 \text{Pa}$ .

a. Préciser la valeur de  $\gamma$ .

b. Déterminer la température finale.

2. De l'hélium est placé dans une enceinte fermée par un piston (la pression, la température et le volume initiaux valent respectivement  $P_0$ ,  $T_0$  et  $V_0$ ). On note  $P_{\text{ext}}$  la pression extérieure s'exerçant sur le piston. Exprimer le travail des forces de pression externe reçu par le système {gaz+enceinte+piston} quand le volume passe de  $V_0$  à  $V_0/2$  et que la compression est menée de façon adiabatique et réversible.

## 3 Expressions de l'entropie

Dans le cadre de certains modèles, on sait exprimer l'entropie d'un système.

Pour un gaz parfaits, les résultats sont récapitulés dans le tableau ci-dessous :

Variables d'état	Entropie du gaz parfait	Variation d'entropie du gaz parfait
Avec $T$ et $V$	$S(T, V) = C_V \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) + nR \ln \left( \frac{V}{V_0} \right) + S_0$	$\Delta S = C_V \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) + nR \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)$
Avec $T$ et $P$	$S(T, P) = C_P \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) - nR \ln \left( \frac{P}{P_0} \right) + S_0$	$\Delta S = C_P \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) - nR \ln \left( \frac{P_2}{P_1} \right)$
Avec $P$ et $V$	$S(P, V) = C_V \ln \left( \frac{P}{P_0} \right) + C_P \ln \left( \frac{V}{V_0} \right) + S_0$	$\Delta S = C_V \ln \left( \frac{P_2}{P_1} \right) + C_P \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)$

FIGURE 4 – Entropie ou variation d'entropie d'un gaz parfait en fonction des variables d'état choisies

Pour une phase condensée idéale,

$$S = C \ln(T) + S_0$$

où  $C$  désigne la capacité thermique et  $S_0$  une constante, de sorte que sa variation d'entropie au cours d'une transformation vaut

$$\Delta S = C \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right)$$

pour une transformation notée (1) → (2).

Ces expressions, qu'on pourra utiliser dans les exercices d'application ci-dessous, ne sont pas à retenir par cœur. Elles sont systématiquement rappelées dans les énoncés de concours.

**Exercice d'application 2 :**

CAPACITÉ TRAVAILLÉE :

*Utiliser l'expression fournie de la fonction d'état entropie.*

Un gaz parfait subit une détente dans un compartiment vide d'une enceinte calorifugée et indéformable (détente de Joule-Gay-Lussac), ce qui le fait passer d'un volume  $V_1$  à un volume  $V_2 = 2V_1$ .

1. Exprimer la variation d'entropie du gaz au cours de cette détente.
2. Commenter son signe.

**Exercice d'application 3 :**

CAPACITÉS TRAVAILLÉES :

*Utiliser l'expression fournie de la fonction d'état entropie.*

*Exploiter l'extensivité de l'entropie.*

Deux solides de capacités thermiques respectives  $C_1$  et  $C_2$  et de températures initiales  $T_{01}$  et  $T_{02}$  sont mis en contact. Des parois rigides et athermanes isolent l'ensemble de l'extérieur.

1. Déterminer l'expression de la température finale  $T_f$  du système  $\Sigma$  constitué de la réunion des deux solides.
2. On suppose que  $C_1 = C_2 = C$ . Exprimer la variation d'entropie du système  $\Sigma$ , ainsi que l'entropie créée au cours de la transformation. Commenter.

**Exercice d'application 4 :**

CAPACITÉS TRAVAILLÉES :

*Utiliser l'expression fournie de la fonction d'état entropie.*

*Définir un système fermé et établir pour ce système un bilan entropique.*

Un moelleux au chocolat de capacité thermique  $C_1$  est sorti d'un four à la température  $T_1$  et laissé à refroidir dans la cuisine de température  $T_2$ .

1. Donner la température du solide à l'équilibre dans l'état final.
2. Montrer que l'entropie créée au cours de la transformation vérifie

$$S_{\text{créée}} = C_1 \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) - C_1 \frac{(T_2 - T_1)}{T_2}.$$

Commenter.

## 4 Entropie associée à une transition de phase

L'entropie massique de transition de phase associée à la transformation (1) → (2) à la température  $T$  est définie comme la différence des entropies massiques d'un corps pur dans la phase 2 et dans la phase 1, à la même température  $T$  de changement d'état

et à la pression d'équilibre  $P = P_{\text{sat}}(T)$ , de sorte que :

$$\Delta s_{12}(T) = s_2(T) - s_1(T) = \frac{\Delta h_{12}(T)}{T},$$

avec  $\Delta h_{12}(T)$  l'enthalpie massique de transition de phase à cette température.

Au cours d'un changement d'état isotherme entre deux phases 1 et 2, l'entropie massique du système diphasé varie de

$$\Delta s(T) = \Delta x_2 \frac{\Delta h_{12}(T)}{T}$$

$x_2$  étant le titre massique dans la phase 2.

Le **théorème des moments**, qui donne le titre en vapeur  $x_v = m_{\text{vap}}/m_{\text{tot}}$  pour un corps pur diphasé sous forme de mélange de liquide et de vapeur, peut se réexprimer en termes d'entropie massique :

$$x_v = \frac{s - s_l}{s_v - s_l}.$$

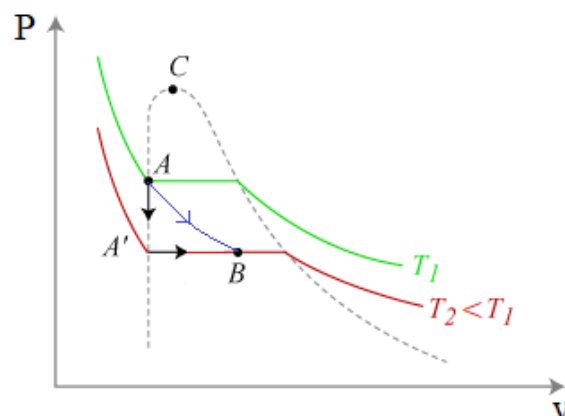
### Exercice d'application 5 :

CAPACITÉ TRAVAILLÉE :

Citer et utiliser la relation entre les variations d'entropie et d'enthalpie associées à une transition de phase :  $\Delta h_{12}(T) = T\Delta s_{12}(T)$ .

On fait subir une détente à de l'ammoniac, de l'état liquide A ( $P_A = 6,2$  bar,  $T_2 = 283\text{K}$ ) à l'état diphasé B ( $P_B = 1,9$  bar,  $T_B = 253\text{K}$ ). On donne l'enthalpie massique de vaporisation  $\Delta_{\text{vap}}h(T_B) = 1,3$  kJ·kg<sup>-1</sup> et la capacité thermique massique de l'ammoniac liquide  $c = 4,6$  kJ·K<sup>-1</sup>·kg<sup>-1</sup>.

On rappelle l'expression de la variation d'entropie pour une phase condensée entre deux états 1 et 2 :  $\Delta S = C \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$ .



Calculer la variation d'entropie massique  $\Delta s = s_B - s_A$ .

Indication : comme l'entropie (massique) est une fonction d'état, on peut raisonner sur le chemin fictif  $A \rightarrow A' \rightarrow B$  au lieu du chemin réel  $A \rightarrow B$ .