

Thermodynamique 4 : Le Deuxième Principe de la Thermodynamique

École Centrale Pékin

2019-2020

Année 3

Table des matières

1	Irréversibilité en thermodynamique	2
1.1	Insuffisance du Premier principe	2
1.2	Première définition d'une transformation réversible	3
1.3	Principales causes d'irréversibilité	4
2	Construction de l'Entropie S	5
2.1	Cycle de Carnot	5
2.2	Construction de la fonction entropie	7
2.3	Postulat d'existence de l'entropie	8
3	Le Deuxième Principe de la thermodynamique	8
3.1	Conséquences de la définition de l'entropie	8
3.2	Énoncé utile du second principe de la thermodynamique	10
3.3	Remarques	10
3.4	Méthode de calcul de l'entropie créée	11
4	Calculs de variations d'entropie	11
4.1	Identités thermodynamique	11
4.2	Variation d'entropie pour une phase condensée	12
4.3	Variation d'entropie pour une gaz parfait	12
5	Exemples de bilans d'Entropie	13
5.1	Détente de Joule et Gay-Lussac	13
5.2	Solide en contact successif avec un N Thermostats	13
6	Une autre vision de l'Entropie (hors examen)	15
6.1	Croissance de l'Entropie	15
6.2	Interprétation Statistique	16

1 Irréversibilité en thermodynamique

1.1 Insuffisance du Premier principe

Le premier principe est un principe de conservation de l'énergie. Mais il est insuffisant pour décrire de nombreuses situations physiques :

Exemple 1 :

Reprenons l'expérience de Joule et Gay-Lussac décrite sur la figure 3. Initialement le robinet est fermé, le récipient de gauche contient un gaz et celui de droite est vide. On ouvre le robinet : au bout d'un temps bref, le gaz occupe uniformément l'ensemble des récipients et les paramètres macroscopiques décrivant l'état du gaz ne varient plus ; le système est à nouveau en équilibre thermodynamique.

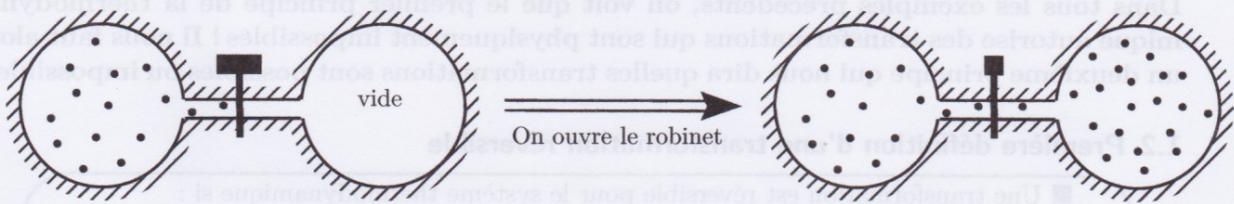


FIGURE 1 – Expérience de Joule - Gay-Lussac

Nous avons montré que l'énergie interne du gaz est constante lors de la détente de Joule Gay-Lussac.

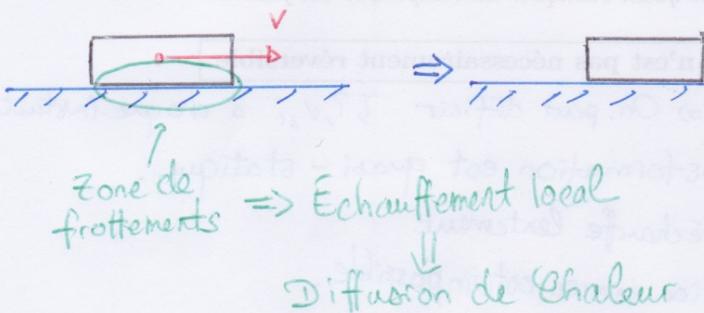
$$\Delta_{I \rightarrow F} U_{\text{gaz}} = 0$$

Cette équation ne suffit pas à prédire que le gaz va se répartir uniformément dans les deux récipients...

En effet cette équation n'interdit pas que toutes les molécules restent dans le premier récipient en laissant le second vide. Le bilan énergétique serait le même.

Exemple 2 :

Prenons un objet que l'on lance sur une table. Celui-ci va ralentir et s'arrêter à cause des frottements mécaniques. Que donne le premier principe appliqué à l'ensemble {masse + table}?



1^{er} Principe: $dE_c + dU = \delta W + \delta Q$

$dE_c < 0$

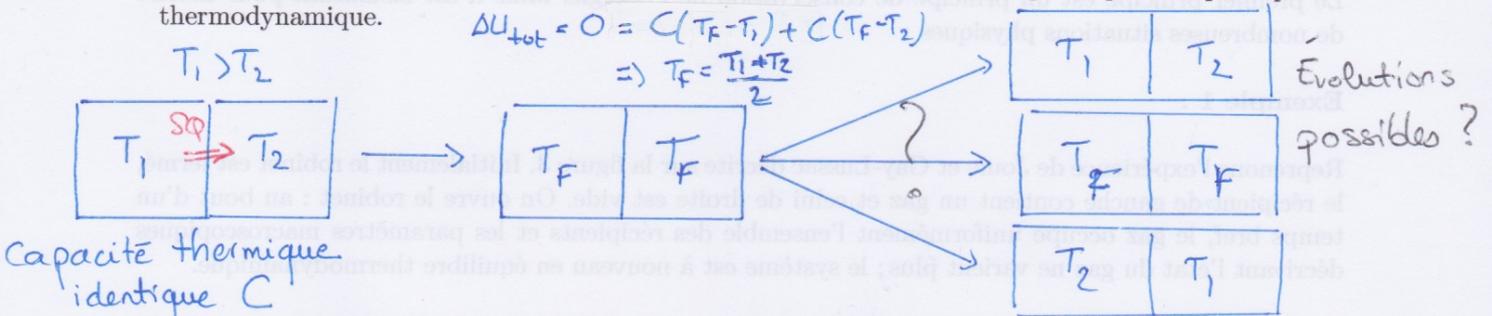
$\delta W =$ Forces de frottement solide.

À la fin $dU > 0$ le système se réchauffe (et le sol aussi).

Si l'on ne considère que le premier principe de la thermodynamique, il serait possible de refroidir la table, et de remettre l'objet en mouvement!? Mais ce n'est bien sûr jamais observé.

Exemple 3 :

Si on place deux objet à des températures différentes, on sait que ceux-ci vont échanger de la chaleur pour arriver à une température finale commune. Mais ce n'est pas décrit par le premier principe de la thermodynamique.



Dans tous les exemples précédents, on voit que le premier principe de la thermodynamique autorise des transformations qui sont physiquement impossibles ! Il nous faut alors un deuxième principe qui nous dira quelles transformations sont possibles ou impossibles.

1.2 Première définition d'une transformation réversible

- Une transformation est réversible pour le système thermodynamique si :
 1. elle est quasi-statique.
 2. le système est en permanence en équilibre avec le milieu extérieur.¹
- Le point 2 peut être remplacé de manière équivalente par «lorsqu'on inverse les contraintes/forces responsables de l'évolution, le système repasse par les mêmes états intermédiaires avec inversion des différents transferts d'énergie».

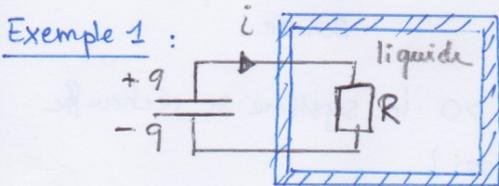
Critère de réversibilité : imaginez que l'on filme la transformation (en enregistrant toutes les forces et les transferts d'énergies). Si le film visionné à l'envers possède une abberation physique, alors la transformation est irréversible. Dans le cas contraire, la transformation a de grandes chances d'être réversible.

Cette définition et ce critère sont qualitatifs pour le moment. La fonction entropie permet de quantifier le critère de réversibilité.

⚠ Attention

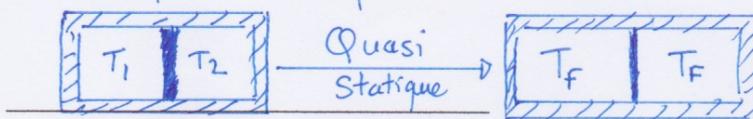
Toute transformation réversible est nécessairement quasi-statique. La réciproque est fausse :

Une transformation quasi-statique n'est pas nécessairement réversible.



- i très faible \Rightarrow On peut définir T, p, v, i à chaque instant donc la transformation est quasi-statique.
- Le liquide se réchauffe lentement
- La transformation inverse est impossible.

Exemple 2 : Transfert thermique lent entre 2 systèmes



1. Cela signifie que si pendant la transformation, l'opérateur arrête d'effectuer la transformation (tout conservant les contraintes qu'il impose), alors le système n'évolue plus.

1.3 Principales causes d'irréversibilité

1.3.1 Les frottements

Considérons le cas d'un système dont les parties mobiles de la frontière sont soumises à des forces de frottement. Comme ces dernières ont un travail négatif quelle que soit la transformation, si l'on en inverse le sens, le sens de l'échange n'est pas inversé. **L'existence de frottements rend la transformation irréversible.**

Peut-on annuler ces frottements si l'on réalise une transformation infinitésimale? Distinguons les frottements solides (ou sec) des frottements visqueux :

- le frottement solide est généralement une force constante qu'une surface exerce sur l'autre. On ne peut donc pas l'annuler.
- le frottement visqueux ou fluide est une force f proportionnelle à la vitesse v de déplacement relative des surfaces : $f = \alpha v$. On peut rendre f aussi petit qu'on le souhaite en diminuant v . On peut faire tendre (« par la pensée ») une transformation irréversible vers une transformation réversible si on imagine que v à chaque instant est infiniment petit.

Si le système évolue en présence des frottements fluide, on peut imaginer une version réversible de cette évolution. Par contre ce n'est pas possible si les frottements sont solides.

1.3.2 Les phénomènes de diffusion

Lorsqu'on place une goutte d'encre dans l'eau, elle a tendance à s'étaler : c'est un exemple de *diffusion de la matière* (voir figure 2). De manière générale, dès qu'il existe **un gradient de concentration d'une espèce chimique**, la diffusion de la matière va tendre à rendre homogène les concentrations.

De la même manière, on parle de *diffusion thermique* dès qu'il existe **un gradient de température** entre deux objets.

Les phénomènes de diffusions (thermique ou de matière) sont régis par des équations différentielles faisant apparaître une dérivée première d'une grandeur thermodynamique² par rapport au temps et une dérivée seconde de la même grandeur par rapport aux variables d'espaces. **Le phénomène de diffusion est donc non invariant par le changement de variable $t \rightarrow -t$ ce qui est la marque de l'irréversibilité.**

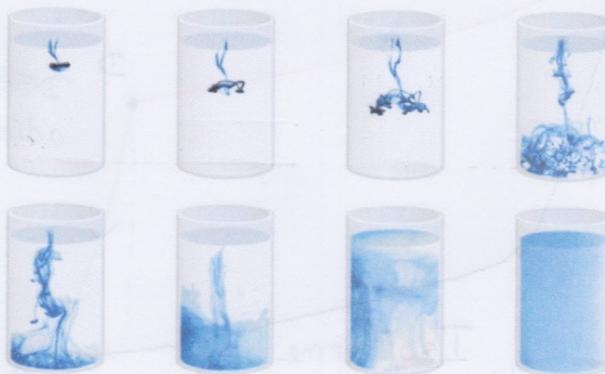


FIGURE 2 – Convection/Diffusion d'une goutte d'encre dans l'eau

2. Il s'agira de la température $T(M, t)$ dans le cas du phénomène de diffusion thermique, de la concentration $c(M, t)$ dans le cas du phénomène de diffusion de particules.

1.3.3 Autres sources d'irréversibilité

De manière générale, on retiendra que les sources d'irréversibilité sont dues à la présence de gradients de grandeurs intensives.

- Gradient de température, de concentration en espèce chimique, de vitesse...
- Gradient de pression : Si en un point du système, on a un gradient de pression, des forces vont apparaître pour équilibrer ce gradient (cas de la détente de Joule Gay-Lussac).
- Gradient de potentiel chimique (affinité chimique $\mathcal{A} = -\frac{dG}{d\xi}$).

Pour rendre une transformation réversible, il faut théoriquement annuler tout gradient de grandeurs intensives en imaginant une succession de transformations infinitésimales avec un environnement extérieur qui ne présente pas de gradient.

Dans certains cas (frottement solide par exemple), il n'est pas possible de rendre la transformation réversible.

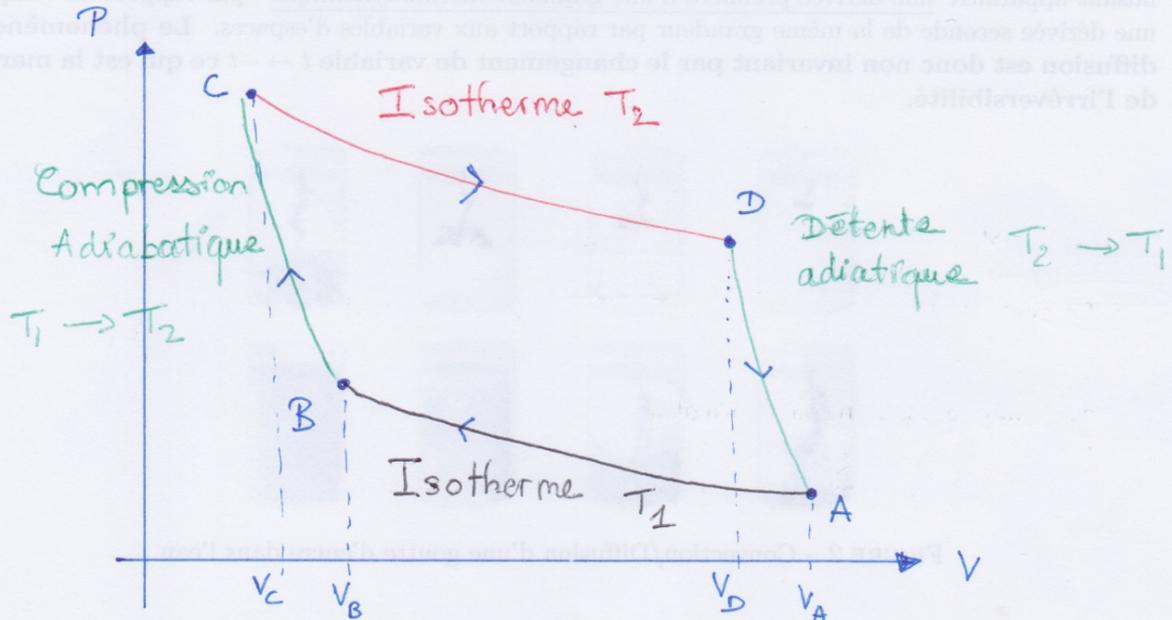
2 Construction de l'Entropie S

Historiquement l'entropie a été introduite par Clausius en 1865, en s'inspirant d'un article de Carnot³. L'article de Carnot est très pragmatique et étudie quel est le meilleur moteur possible en terme de rendement. Comme nous allons le voir, le rendement est limité par la création d'entropie.

Nous allons comprendre d'où vient l'entropie, de manière "historique"... Cette notion se base sur un cycle théorique que subit un gaz parfait.

2.1 Cycle de Carnot

Prenons un gaz parfait dans un cylindre dont le volume peut varier.



3. publié en 1824, avant l'énoncé du premier principe de la thermodynamique!

On fait subir au gaz les 4 opérations **quasi-statique** suivantes :

1. A → B : Compression isotherme à la température T_1 .
2. B → C : Compression adiabatique de T_1 à T_2 .
3. C → D : Détente isotherme à la température T_2 .
4. D → A : Détente adiabatique de T_2 à T_1 .

Appliquons le premier principe de la thermodynamique pour une transformation isotherme :

$\Rightarrow dU = \delta W + \delta Q$ On considère un gaz parfait donc $dU = C_v dT$
 \Rightarrow La transformation est quasi-statique donc $\delta W = -PdV$
 $\Rightarrow \delta Q = C_v dT + PdV$
 Evolution est isotherme $dT=0$ donc $\delta Q = PdV$
 Gaz Parfait $P = \frac{nRT}{V}$ donc $\delta Q = nRT \frac{dV}{V}$
 $Q = nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$

Sur toute la transformation isotherme

$Q_{A \rightarrow B} = nRT_1 \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right)$

$Q_{C \rightarrow D} = nRT_2 \ln \left(\frac{V_D}{V_C} \right)$

Pour les deux évolutions adiabatiques, on peut utiliser la loi de Laplace : $TV^{\gamma-1} = Cste$

(car on a un gaz parfait, et une transformation quasi-statique adiabatique)

B → C $T_B V_B^{\gamma-1} = T_C V_C^{\gamma-1} \Rightarrow \frac{V_B}{V_C} = \left(\frac{T_C}{T_B} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}} = \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}}$

D → A $T_A V_A^{\gamma-1} = T_D V_D^{\gamma-1} \Rightarrow \frac{V_A}{V_D} = \left(\frac{T_D}{T_A} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}} = \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}}$

donc $\frac{V_B}{V_C} \times \frac{V_D}{V_A} = \left(\frac{T_2}{T_1} \cdot \frac{T_1}{T_2} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}} = 1$ Or $\frac{Q_{A \rightarrow B}}{T_1} + \frac{Q_{C \rightarrow D}}{T_2} = nR \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \cdot \frac{V_D}{V_C} \right)$

On en déduit donc l'égalité suivante, appelée égalité de Clausius : $= nR \ln(1) = 0$

$Q_1 = Q_{A \rightarrow B}$
 $Q_2 = Q_{C \rightarrow D}$
 $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$

Remarques sur le cycle de Carnot :

- **Le cycle de Carnot est moteur.** En effet, lors du parcours $A \rightarrow B \rightarrow C$, le gaz est comprimé, il reçoit du travail de l'extérieur. Lors de l'évolution $C \rightarrow D \rightarrow A$, le gaz s'est détendu, il fournit du travail à l'extérieur. En comparant les aires sous les courbes, on voit que le gaz fournit plus de travail qu'il n'en reçoit : il s'agit d'un moteur.
- **Le cycle de Carnot est réversible.** Le système ne subit pas de gradient de grandeurs intensives (pression ou température), et on néglige les frottements.

• Les évolutions isothermes se font alors que le système est déjà à la température du thermostat \Rightarrow Pas de gradient de température

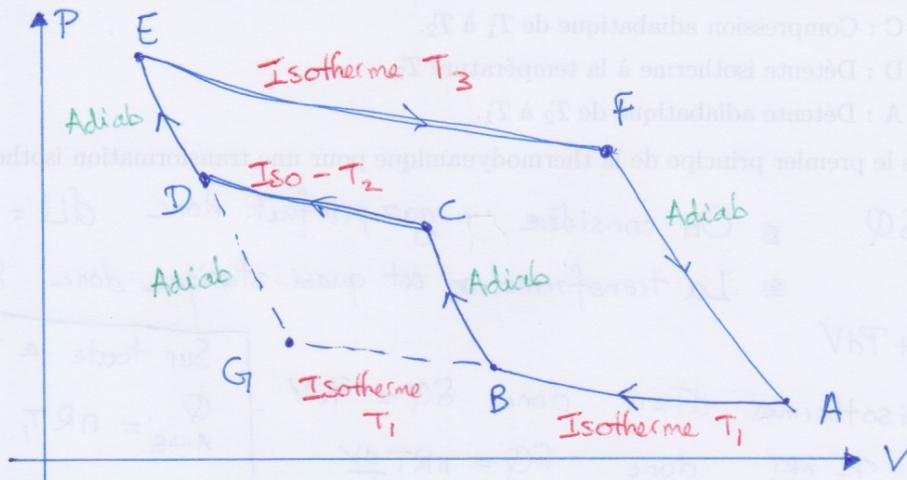
• Les évolutions adiabatique où seul les forces de pression sont appliquées sont réversibles

• Toutes les évolutions sont quasi-statique

- L'égalité de Clausius est valable quelque soit le sens de parcours du cycle.

2.2 Construction de la fonction entropie

Pour construire la fonction entropie, nous allons déformer le cycle de Carnot, en construisant un nouveau cycle quasi statique composé de trois transformations isothermes et trois transformations adiabatiques.



On a deux cycles de Carnot qui sont imbriqués dans ce diagramme :

Égalité de Clausius pour le cycle AGEF

$$\frac{Q_{A \rightarrow G}}{T_1} + \frac{Q_{E \rightarrow F}}{T_3} = 0 \quad (1)$$

Égalité de Clausius pour le cycle BCDG

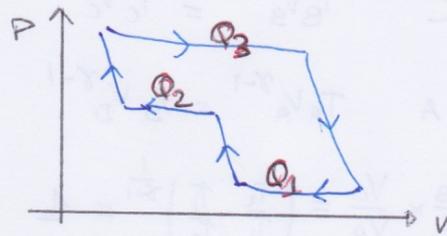
$$\frac{Q_{C \rightarrow D}}{T_2} + \frac{Q_{G \rightarrow B}}{T_1} = 0 \quad (2)$$

Or $Q_{A \rightarrow G} = Q_{A \rightarrow B} + Q_{B \rightarrow G} \quad (3)$

(1) + (2) : $\frac{Q_{A \rightarrow B}}{T_1} + \frac{Q_{C \rightarrow D}}{T_2} + \frac{Q_{E \rightarrow F}}{T_3} = 0$
 & (3)

On a alors une égalité de Clausius pour ce nouveau cycle :

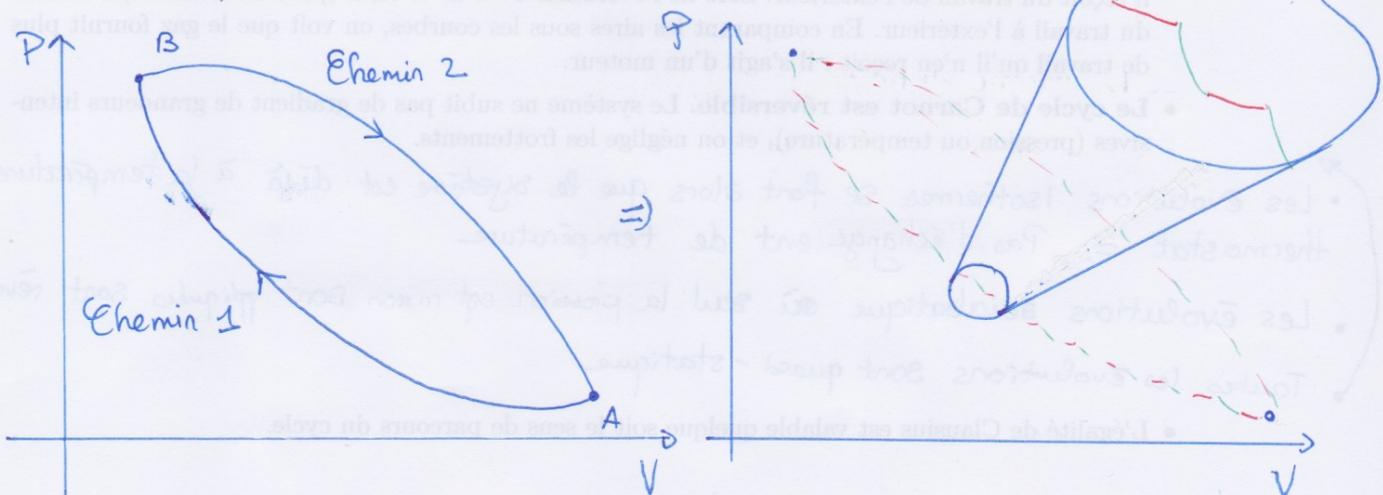
$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_3}{T_3} = 0$$



On peut alors généraliser cette formule pour un cycle composé de N adiabatiques et N isothermes :

$$\sum_{i=1}^N \frac{Q_i}{T_i} = 0$$

Considérons maintenant une évolution cyclique quasi-statique quelconque (qui ne comporte pas de partie isochore ou isobare) $A \rightarrow B \rightarrow A$.



On peut approcher le cycle aussi précisément que l'on souhaite avec une succession d'isothermes et d'adiabatiques. Si N tend vers l'infini, on réalise alors le même cycle $A \rightarrow B \rightarrow A$ mais avec l'égalité :

$$\int_{A \rightarrow B \rightarrow A} \frac{\delta Q_{qs}}{T} = 0$$

$$\Leftrightarrow \int_{A^1 \rightarrow B} \frac{\delta Q_{qs}}{T} = \int_{A^2 \rightarrow B} \frac{\delta Q_{qs}}{T}$$

Pour une transformation quasi-statique quelconque d'un gaz parfait, l'intégrale $\int_A^B \frac{\delta Q}{T}$ ne dépend pas du chemin suivi. Cela signifie que $\frac{\delta Q}{T}$ est une différentielle exacte, c'est à dire qu'il existe une fonction d'état du gaz qui permet de calculer cette valeur. Cette fonction d'état est appelée entropie S , et définie telle que :

$$dS = \frac{\delta Q_{qs}}{T} \Rightarrow \int_A^B \frac{\delta Q_{qs}}{T} = \int_A^B dS = S(B) - S(A)$$

2.3 Postulat d'existence de l'entropie

Nous avons "prouvé" l'existence de l'entropie dans le cas particulier d'un gaz parfait. Nous postulons donc l'existence de cette fonction pour tout système thermodynamique!

À tout système thermodynamique, on peut associer une fonction appelée entropie et notée S , vérifiant les propriétés suivantes :

- S est une fonction d'état
- S est extensive
- Lors d'une évolution **quasi-statique** infinitésimale d'un système fermé qui a une équation d'état de la forme $f(P, V, T) = 0$, recevant de l'extérieur une quantité de chaleur δQ_{qs}

$$\delta Q_{qs} = TdS$$

L'unité de l'entropie est le Joule par Kelvin ($J.K^{-1}$).

⚠ Attention avec l'expression $\delta Q_{qs} = TdS$

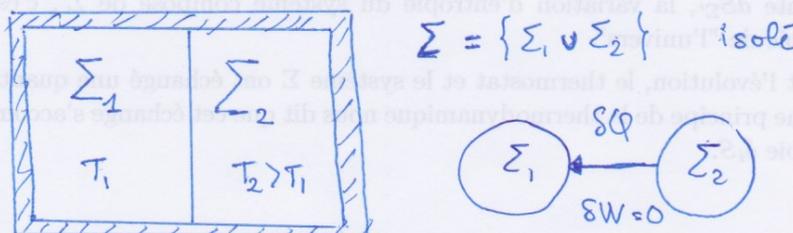
1. Cette formule n'est valable que pour des systèmes qui n'ont comme variables d'état (P, V, T) . C'est-à-dire notamment qu'ils ne reçoivent du travail que sous la forme $-PdV$. Pour un système plus compliqué (réaction chimique par exemple) ou recevant du travail d'une autre forme (magnétique, électrostatique,...) on ne pourra pas utiliser cette expression.
2. Dans cette formule T est la température du système, elle doit donc bien être définie. Si le système est composé de plusieurs sous-systèmes à des températures différentes, on ne peut pas appliquer $\delta Q_{qs} = TdS$.

3 Le Deuxième Principe de la thermodynamique

3.1 Conséquences de la définition de l'entropie

3.1.1 Exemple 1

Prenons un système constitué de deux solides Σ_1 et Σ_2 , isolé de l'extérieur (qui ont (P, V, T) comme variables d'état).



On considère que l'échange de chaleur entre les deux systèmes est une transformation quasi-statique. Utilisons la "définition" de l'entropie pour calculer ces échanges de chaleur :

Remarque: On ne peut pas appliquer $\delta Q = TdS$ au système Σ car il est composé de 2 sous- Σ à des températures différentes

• Pour Σ_1 et Σ_2 : $\delta Q_{qs} = TdS$ et $\delta Q_1 = -\delta Q_2$. $\frac{dS_1}{T_1} = \frac{\delta Q_1}{T_1}$ $dS_2 = \frac{\delta Q_2}{T_2} = -\frac{\delta Q_1}{T_2}$

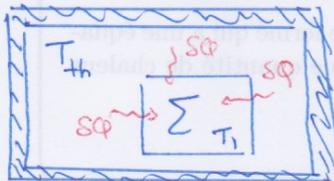
• Extensivité de S : $dS_\Sigma = dS_{\Sigma_1} + dS_{\Sigma_2} = \delta Q_1 \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] \geq 0$
 ≥ 0 car Σ_1 est plus froid

Le système $\Sigma = \{\Sigma_1 \cup \Sigma_2\}$ est **isolé** et **évolue de manière irréversible**. On vient de montrer que pour cette évolution $dS_\Sigma > 0$. C'est le second principe de la thermodynamique (première version dans un cas particulier) :

Au cours de l'évolution irréversible d'un système thermodynamique isolé, l'entropie S de ce système est strictement croissante.
 S s'arrête de croître et est maximale lorsque le système atteint un état d'équilibre.

3.1.2 Exemple 2

Donnons un autre exemple, plus concret d'un système Σ qui évolue en contact avec un thermostat :



Appliquons le premier principe à $\Sigma' = \{\Sigma \cup \text{Thermostat}\}$:

• $dU_{\Sigma'} = 0$ (système isolé) $= \delta Q_\Sigma + \delta Q_{th} \Rightarrow \delta Q_\Sigma = -\delta Q_{th}$ (1)

• 2nd Principe : $dS_{\Sigma'} \geq 0$ $dS_\Sigma + dS_{th} \geq 0$

Par définition, pour un thermostat, on peut toujours utiliser $\delta Q_{th} = T_{th}dS_{th}$

$dS_{th} = \frac{\delta Q_{th}}{T_{th}} \stackrel{(1)}{=} -\frac{\delta Q_\Sigma}{T_{th}}$ donc le 2nd Principe donne : $dS_\Sigma \geq \frac{\delta Q_\Sigma}{T_{th}}$

On préfère travailler avec une égalité. On introduit donc l'entropie créée $\delta_i S$ toujours positif :

$dS_\Sigma = \frac{\delta Q}{T_{th}} + \delta_i S$

Remarques :

- $\delta_i S$ s'appelle aussi parfois "variation de l'entropie de l'univers". Comme $\delta_i S = dS_\Sigma - \frac{\delta Q}{T_{th}}$, elle représente $dS_{\Sigma'}$, la variation d'entropie du système composé de Σ' , c'est à dire la variation d'entropie de "l'univers".
- Pendant l'évolution, le thermostat et le système Σ ont échangé une quantité d'entropie $\frac{\delta Q}{T_{th}}$. Le deuxième principe de la thermodynamique nous dit que cet échange s'accompagne d'une création d'entropie $\delta_i S$.

3.2 Énoncé utile du second principe de la thermodynamique

À tout système thermodynamique, on peut associer une grandeur S , vérifiant les propriétés suivantes :

- S est une fonction d'état
- S est extensive
- Pour tout système fermé, la variation de S au cours d'une évolution infinitésimale se met sous la forme

$$dS = \delta_e S + \delta_i S$$

- ◊ $\delta_e S$ est la quantité élémentaire d'entropie reçue par le système de la part du milieu extérieur, à la température T_{ext} .

$$\delta_e = \frac{\delta Q}{T_{ext}}$$

- ◊ $\delta_i S$ est la quantité élémentaire d'entropie créée au cours de l'évolution du système. Elle est due aux processus irréversibles ayant lieu lors de la transformation.

$$\delta_i S \geq 0$$

- Pour une transformation réversible $\delta_i S = 0$
- Pour une transformation irréversible $\delta_i S > 0$

Cette formulation du second principe est plus générale : elle est valable également pour les systèmes recevant du travail sous diverses formes et avec plus de variables d'état.

3.3 Remarques

- Le fait que l'entropie $\delta_i S$ ne être que positive ou nulle traduit ce que l'on avait dit en introduction : **Il existe des transformations qui vérifient le premier principe mais qui sont impossibles.**
- D'autres versions plus vieilles et incomplètes du second principe :
 - La chaleur ne passe pas spontanément d'un corps froid vers un corps chaud.
 - On ne peut pas faire un moteur avec une seule source de chaleur.
 - Un système en contact avec une seule source de chaleur ne peut, au cours d'un cycle, que recevoir du travail et fournir de la chaleur.

- D'après la relation $dS = \frac{\delta Q}{T_{ext}} + \delta_i S$, si $\delta Q = 0$ et $\delta_i S = 0$, alors $dS = 0$.

On retiendra

adiabatique + réversible = isentropique

$$\delta Q = 0 \quad + \quad \delta_i S = 0 \quad \Rightarrow \quad dS = 0$$

- La version intégrée du second principe s'écrit ainsi :

$$S(B) - S(A) = S_e + S_i$$

Avec $S_e = \int_{A \rightarrow B} \frac{\delta Q}{T_{ext}}$ l'entropie échangée, et S_i l'entropie créée lors de l'évolution.

3.4 Méthode de calcul de l'entropie créée

Calcul de l'entropie créée au cours d'une évolution

Un système évolue d'un état A vers un état B selon un chemin connu.
D'après le deuxième principe, on peut écrire :

$$S(B) - S(A) = S_e + S_i$$

On va utiliser le fait que S est une fonction d'état et calculer la variation d'entropie entre A et B de deux façons différentes.

- L'entropie échangée au cours de la vraie évolution peut être calculée en utilisant

$$S_e = \int_{A \rightarrow B}^{\text{vrai}} \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}}$$

Ici T_{ext} est la vraie température du thermostat en contact avec l'extérieur, mais n'est pas la température du système lors de l'évolution.

- On peut imaginer une évolution réversible entre A et B. Pendant cette évolution :

$$\Delta S = S(B) - S(A) = \int_{A \rightarrow B}^{\text{rev}} \frac{\delta Q}{T}$$

Ici T est la température du système, la même que celle du thermostat fictif avec lequel il est en contact.

- L'entropie créée lors de la transformation réelle peut alors être calculée :

$$S_i = \Delta S - S_e$$

4 Calculs de variations d'entropie

4.1 Identités thermodynamique

Pour un système en évolution quasi-statique

$$dU = \delta W_{qs} + \delta Q_{qs}$$

Or $\delta W = -PdV$ et $\delta Q_{qs} = TdS$

On obtient alors l'identité thermodynamique, pour un **système en évolution quasi-statique** :

 *il faut rajouter que le système a une équation d'état de la forme $f(P, V, T) = 0$*

$$dU = TdS - PdV$$

Cette expression ne fait intervenir que des fonctions d'états, elle ne dépend pas du chemin suivi. Mais **elle n'est valable que pour une évolution quasi-statique.**

L'expression de dU nous montre que U est une fonction de V et S : $U = U(V, S)$. On peut alors écrire :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV + \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS$$

Par identification :

$$P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \quad \text{et} \quad T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V$$

Remarque : On voit ici une nouvelle définition de la température! Cette définition coïncide bien sûr avec la définition de température thermodynamique que nous avons donné dans le chapitre 2. Mais il n'est pas évident de montrer que la température définie à partir de l'entropie (appelée aussi température absolue) est égale à la température thermodynamique...

Trouvons une identité thermodynamique portant sur la fonction $H = U + PV$.

Les variables "naturelles" pour U étaient V et S . En ajoutant PV , on passe du couple (V, S) à (P, S) .

$$dH = dU + PdV + VdP = TdS - PdV + PdV + VdP = \boxed{TdS + VdP = dH}$$

Autres façons de définir T et V : $T = \left. \frac{\partial H}{\partial S} \right|_P$

$$V = \left. \frac{\partial H}{\partial P} \right|_S$$

⚠ Attention À chaque fois que l'on utilise une identité thermodynamique, on se place implicitement dans le cas d'une transformation quasi-statique qui n'est peut être pas celle que l'on considère réellement. Mais comme S, U et H sont des fonctions d'états, le résultat ne dépend que des conditions initiales et finales.

4.2 Variation d'entropie pour une phase condensée

Pour une phase condensée (liquide ou solide) homogène de capacité thermique C , on fait souvent l'approximation que le volume reste constant quelque soit la pression ou la température. On a donc :

$$dU = TdS - PdV \stackrel{\text{ici}}{=} TdS \quad \text{car } dV \approx 0 \text{ pour les solides et liquides}$$

Or $dU = CdT$ (idem, pour les solides/liquides, on a souvent $C_v \approx C_p \approx C$)

$$CdT = TdS \Rightarrow dS = C \frac{dT}{T} \Rightarrow \boxed{S_2 - S_1 = C \ln \frac{T_2}{T_1}}$$

4.3 Variation d'entropie pour une gaz parfait

Pour un gaz parfait quelconque, on a $U = C_v T$, donc :

$$C_v dT = dU = TdS - PdV \quad \text{Or } P = \frac{nRT}{V}$$

$$dS = C_v \frac{dT}{T} + \frac{nRT}{V} \frac{dV}{T} = C_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

$$S_2 - S_1 = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

En utilisant la loi des gaz parfait, on peut écrire des variations de cette formule avec comme variables (T, P) et (V, P) .

5 Exemples de bilans d'Entropie

5.1 Détente de Joule et Gay-Lussac

On reprend l'exemple d'introduction de ce chapitre.

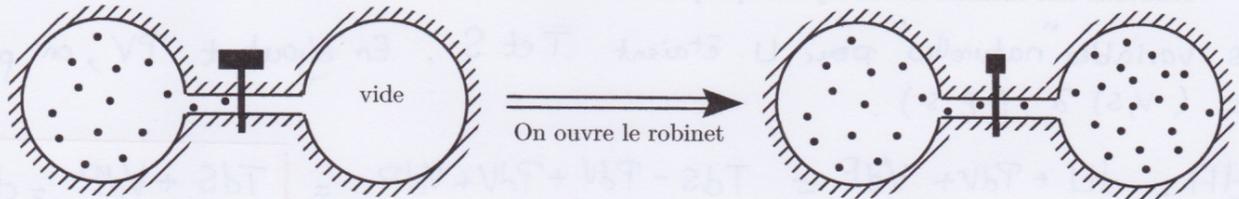


FIGURE 3 - Expérience de Joule - Gay-Lussac

Cette évolution est bien sûr irréversible car il y a un gradient de concentration de particules.

Calculons l'entropie créée $\delta_i S$ lors de cette évolution.

• Pour cette détente, on a vu que $\Delta U = 0$. • Si on fait l'hypothèse d'un gaz parfait alors, $\Delta T = 0$

• Or pour un gaz parfait $\Delta S = C_V \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) + nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$ (partie 4.3)

\Rightarrow Ici on a $\Delta S = nR \ln(2)$

• Or $\Delta S = S_e + S_i$ mais ici $Q=0 \Rightarrow S_e=0$ donc $S_i = \Delta S = nR \ln(2) > 0$

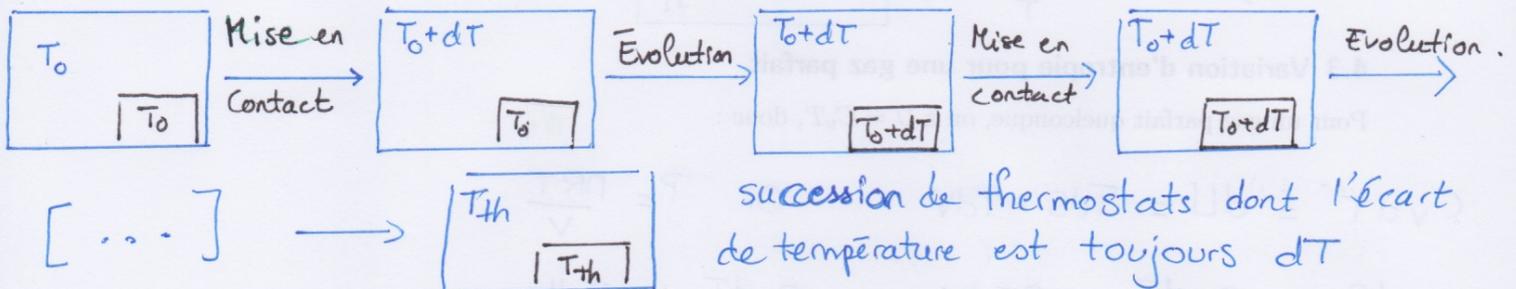
La détente est bien irréversible.

5.2 Solide en contact successif avec un N Thermostats

Prenons la transformation très simple d'un solide de température T_0 que l'on met en contact avec un thermostat à la température T_{th} . Le thermostat va donner de la chaleur à l'objet et l'amener à la température T_{th} . Cette évolution est évidemment irréversible car il y a un gradient de température.

Nous allons essayer de trouver une transformation réversible qui part du même état initial et qui amène au même état final.

Idée pour obtenir une transformation réversible : Annuler les gradients de grandeurs intensives.



Cas de 1 thermostat :

On rappelle l'expression de l'entropie échangée pour une phase condensée qui subit une transformation entre T_1 et T_2 :

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

Quelle est l'entropie créée ?

Entropie échangée $S_e = \int_{\text{vrai transfo}} \frac{\delta Q}{T_{th}}$

Ici $V \simeq C^{te} \Rightarrow dU = \delta Q$ et de plus pour un solide/liquide $dU = C dT$

d'où $S_e = \frac{1}{T_{th}} \int \delta Q = \frac{C}{T_{th}} \int dT = \frac{C}{T_{th}} \Delta T = \frac{C}{T_{th}} (T_{th} - T_0)$

Variation de l'entropie S entre le début et la fin de la transformation :

$\Delta S = C \ln\left(\frac{T_{th}}{T_0}\right)$

Entropie créée : $S_c = \Delta S - S_e = C \left[\ln\left(\frac{T_{th}}{T_0}\right) - \frac{\Delta T}{T_{th}} \right]$

Cas de N thermostats : Chaque thermostat a une température T_k $k \in [1; N]$

tel que $T_k = T_0 + \frac{k}{N}(T_{th} - T_0)$

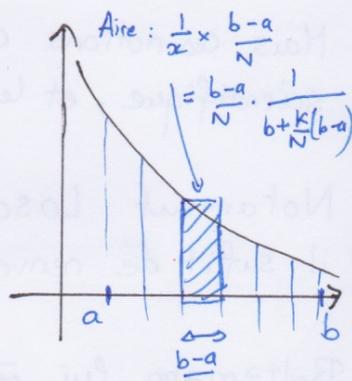
Étape k : On met le système (déjà à la température T_k) en contact avec le thermostat T_{k+1}

L'entropie créée est alors : $S_{k \rightarrow k+1}^i = C \left[\ln\left(\frac{T_{k+1}}{T_k}\right) - \frac{T_{k+1} - T_k}{T_{k+1}} \right]$

$S_{k \rightarrow k+1}^i = C \left[\ln\left(\frac{T_{k+1}}{T_k}\right) - \frac{T_{th} - T_0}{N} \frac{1}{T_0 + \frac{(k+1)}{N}(T_{th} - T_0)} \right]$

Entropie créée totale :

$S_{0 \rightarrow N}^i = \sum_{k=0}^N S_{k \rightarrow k+1}^i = C \left[\ln\left(\frac{T_{th}}{T_0}\right) - \frac{T_{th} - T_0}{N} \sum_{k=1}^N \frac{1}{T_0 + \frac{(k+1)}{N}(T_{th} - T_0)} \right]$



Cas de $N \rightarrow +\infty$

$S_{tot}^i = C \left[\ln\left(\frac{T_{th}}{T_0}\right) - \int_{T_0}^{T_{th}} \frac{dx}{x} \right]$

Somme des aires des rectangles de tailles $\frac{T_{th} - T_0}{N}$ sous la courbe $y = \frac{1}{x}$ entre T_0 et T_{th}
 $\xrightarrow{N \rightarrow +\infty} \int_{T_0}^{T_{th}} \frac{1}{x} dx = \ln\left(\frac{T_{th}}{T_0}\right)$

$S_{tot}^i = 0$ Réversible !

On a supprimé le gradient de T en faisant une transformation avec une infinité de thermostats à des températures infiniment proches. Plus de gradient \Rightarrow Transformation Réversible

6 Une autre vision de l'Entropie (hors examen)

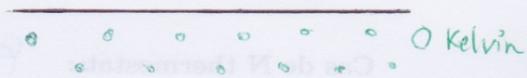
6.1 Croissance de l'Entropie

Nous avons vu au début de ce cours que les transformations irréversibles ($\delta_i S > 0$) apparaissent lorsqu'il existe un gradient d'une grandeur thermodynamique (pression, chaleur) ou des frottements (qui apparaissent à cause d'un gradient de vitesse). Nous avons vu que ces transformations sont spontanées.

Exemple 1 La détente de Joule et Gay-Lussac. Il y a un gradient de pression. Le volume occupe spontanément l'autre moitié du volume.

Exemple 2 Deux solides en contact à des températures différentes. Il y a un gradient de température. L'évolution tend à uniformiser la température des deux solides.

Exemple 3 Un brique lâchée depuis une certaine hauteur qui tombe sur le sol. La vitesse des particule juste avant de toucher le sol est uniforme et la vitesse des particules dans le sol est nul (imaginons que le sol est à 0K). La brique va provoquer un échauffement local qui va se propager dans le sol et uniformiser la norme de la vitesse des particules.



Dans ces trois exemples, les systèmes sont thermodynamiquement isolés. Ils ont une énergie totale constante. Durant l'évolution, la répartition spatiale de l'énergie a changé. On en déduit la propriété suivante :

Un système isolé évolue spontanément pour uniformiser spatialement l'énergie dans le système. Lorsque le système est à l'équilibre, l'énergie est répartie homogènement, l'entropie est maximale.

Aspect Historique:

Les notions de transformation irréversible et d'entropie ^{statistique} ont été introduites par Boltzmann à la fin du XIX^{ème} siècle.

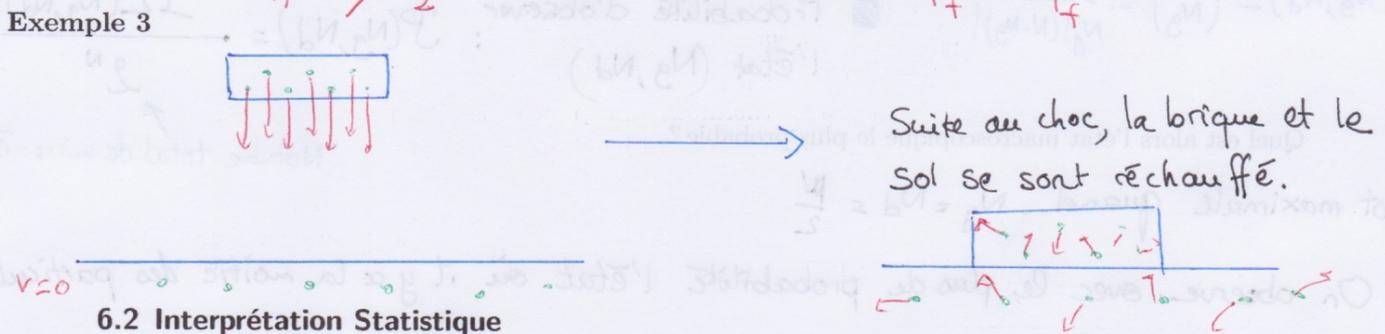
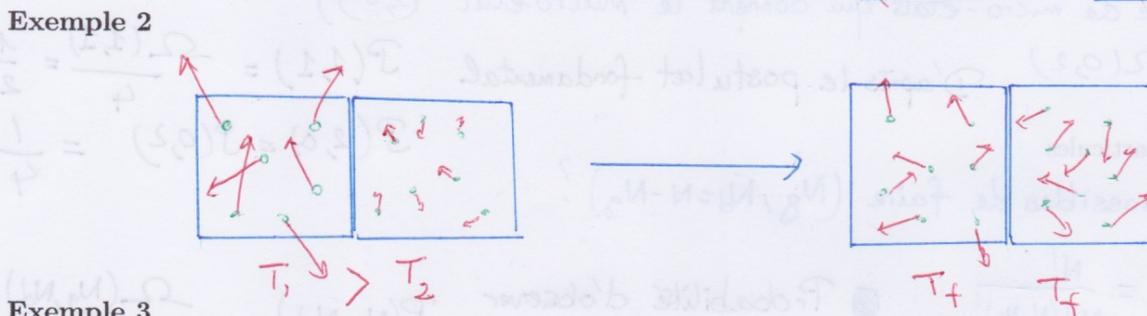
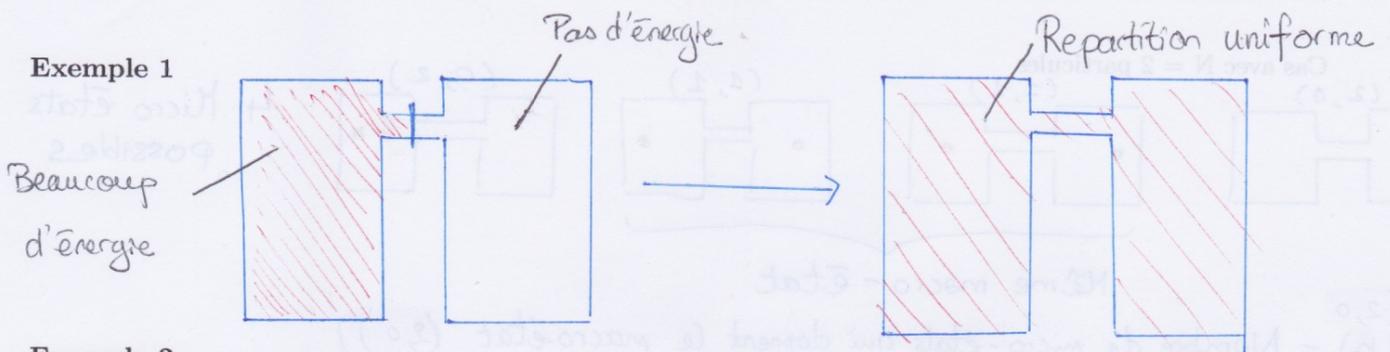
Mais ces notions ont eu beaucoup de mal à être acceptées par la communauté scientifique, et les théories de Boltzmann ont été longtemps rejetés.

Notamment Loschmidt fait remarquer que pour inverser une transformation il suffit d'inverser exactement toutes les vitesses des molécules.

Boltzmann lui répondit simplement : « Allez-y, inversez les! »

Cette réponse s'interprète comme le fait que l'irréversibilité ne provient du fait que l'on a accès qu'aux variables macroscopiques du système.

• Si l'on pouvait mesurer et modifier toutes les vitesses et positions des particules, alors il n'y aurait plus vraiment de transformation irréversible.



6.2 Interprétation Statistique

Au niveau microscopique, les lois du mouvement sont réversibles. Comment expliquer alors l'irréversibilité au niveau macroscopique ?

Pour une particule (de gaz par exemple) : $m \frac{d^2 \vec{x}}{dt^2} = \sum_{\vec{\sigma}} \vec{F}_{\vec{\sigma}}$ L'équation est réversible par $t \rightarrow -t$

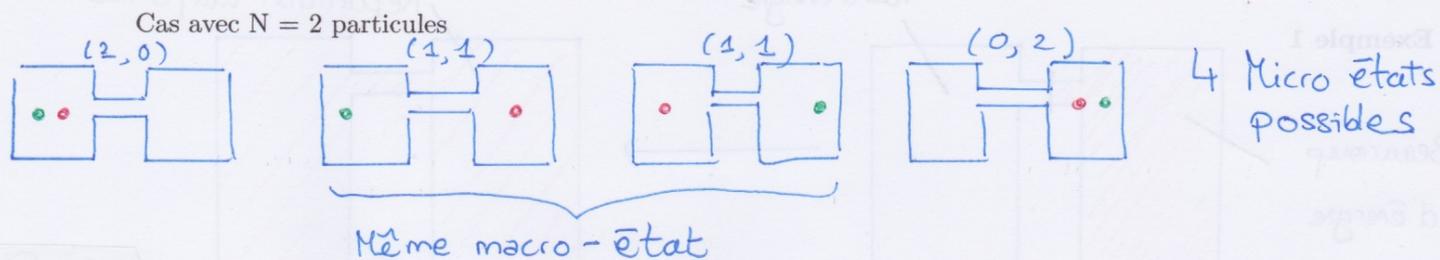
Pour N particules : Système de N équations $\forall i \quad m \frac{d^2 \vec{x}_i}{dt^2} = \sum_i \vec{F}_i$ Aussi réversible

Alors, pourquoi a-t-on irréversibilité de certaines transformations ?

Reprenons l'expérience de la détente de Joule et Gay-Lussac, mais simplifions au maximum l'expérience :

- Les particules sont soit dans le compartiment de gauche g , soit dans le compartiment de droite d . On ne considère pas les vitesses ou la position exacte des particules.
- **Un micro-état est la donnée des positions de chaque particule.** Un état macroscopique (ou macro-état) est uniquement défini par le nombre de particules dans chaque compartiment. Un macro-état = (N_g, N_d) .

Le postulat fondamental de la physique statistique est de supposer que tous les micro-états sont équiprobables.



$\Omega(N_g, N_d)$ = Nombre de micro-états qui donnent le macro-état (N_g, N_d)

$\Omega(2,0) = 1 = \Omega(0,2)$

$\Omega(1,1) = 2$

Cas avec N particules

Combien de façon possibles de faire $(N_g, N_d = N - N_g)$?

$\Omega(N_g, N_d) = \binom{N}{N_g} = \frac{N!}{N_g!(N-N_g)!}$

Probabilité d'observer l'état (N_g, N_d) :

$P(1,1) = \frac{\Omega(1,1)}{4} = \frac{1}{2}$

$P(2,0) = P(0,2) = \frac{1}{4}$

$P(N_g, N_d) = \frac{\Omega(N_g, N_d)}{2^N}$

↑
Nombre total de micro-états

Quel est alors l'état macroscopique le plus probable ?

P est maximale quand $N_g = N_d = \frac{N}{2}$

↳ On observe avec le plus de probabilité l'état où il y a la moitié des particules dans chaque réservoir.

C'est l'état macroscopique (mesurable par nous) qui a le \oplus de micro états.

Quand on étudie la détente, on ne voit pas le micro-état car les informations sont inaccessible (vitesse et position de chaque particule), on voit seulement le macro-état.

L'entropie d'un état macroscopique est alors très fortement liée avec le nombre de micro-états Ω accessibles par le système.

Le physicien autrichien Ludwig Boltzmann proposa alors la formule suivante, qui permet de relier le second principe de la thermodynamique et le postulat de la physique statistique :

$S = k_B \log \Omega$



Complément : Quelle est la probabilité d'observer un écart au cas $(N_g = \frac{N}{2}; N_d = \frac{N}{2})$?

On prend un système composé de $N \approx 10^{24}$ particules

On prend un écart d'un milliardième : $\epsilon = 10^{-9}$ et on cherche la probabilité d'observer $(\frac{N}{2}(1 - \frac{\epsilon}{2}); \frac{N}{2}(1 + \frac{\epsilon}{2})) = (N_g; N_d)$

On peut calculer $\log \left(\frac{\Omega(N/2; N/2)}{\Omega(\frac{N}{2}(1 - \frac{\epsilon}{2}); \frac{N}{2}(1 + \frac{\epsilon}{2}))} \right) \approx 2N\epsilon^2 = 10^6$

$$\text{donc } \frac{\Omega(\frac{N}{2}; \frac{N}{2})}{\Omega(N_g; N_d)} = 10^{10^6} = \frac{\mathcal{P}(N/2; N/2)}{\mathcal{P}(N_g; N_d)}$$

$$\begin{aligned} \mathcal{P}(N_g; N_d) &= \mathcal{P}(N/2; N/2) \cdot 10^{-10^6} \\ &= \underbrace{0,000 \dots 000}_{1 \text{ millions de } 0} \times \mathcal{P}(N/2; N/2) \end{aligned}$$

donc même un écart très faible au macro état $(N_g = \frac{N}{2}; N_d = \frac{N}{2})$ est quasi impossible à observer.