

OBJECTIF DU CHAPITRE

Le développement de l'industrie au 19^{ème} siècle nécessita la mise au point de moteurs. Les moteurs sont des machines à *fonctionnement cyclique*, qui produisent de l'énergie mécanique. La recherche de moteurs de plus en plus performants a conduit (et conduisent encore) d'astucieux bricoleurs à concevoir d'hypothétiques machines perpétuelles. On classe celles-ci en deux catégories.

Les machines perpétuelles de première espèce produiraient du travail à partir de rien. Le premier principe interdit la mise au point de tels engins. Par exemple, un moteur thermique ne peut produire de façon cyclique un travail W que s'il absorbe une quantité au moins égale de transfert thermique.

Nos inventeurs ayant intégré ce principe, ils recherchent également des moteurs perpétuels dits de seconde espèce, dont voici un exemple. L'atmosphère contient énormément d'énergie thermique qui se traduit par l'agitation des molécules. Pourquoi ne pas imaginer un avion qui absorberait à l'avant une partie de l'énergie thermique de l'air environnant, et rejetterait à l'arrière par ses tuyères, de l'air refroidi ? Le moteur de l'avion convertirait en travail l'énergie thermique ainsi récupérée. Aucun carburant ne serait plus nécessaire. Un tel engin n'est pas en contradiction avec le premier principe (de l'énergie thermique est consommée et du travail est produit). Pourtant, toutes les tentatives de réalisation ont échoué. C'est qu'en fait elles contredisent un deuxième principe dont l'étude est le but de ce chapitre.

I DEUXIÈME PRINCIPE – FONCTION ENTROPIE

I.1) Nécessité d'un deuxième principe

En introduction, nous avons déjà envisagé un exemple montrant que le premier principe ne permet pas d'expliquer tous les phénomènes thermodynamiques. Voyons un autre exemple, encore plus trivial. Considérons un système isolé constitué de deux solides (S1) et (S2) portés à des températures différentes (par exemple $T_1 > T_2$).

Voyons ce que nous en dit le **premier principe** :

Premier principe appliqué au solide (S1) : $\Delta U_1 = Q_1$

au solide (S2) : $\Delta U_2 = Q_2$

au système isolé {(S1),(S2)} : $\Delta U = 0$

U est une fonction extensive : $U = U_1 + U_2$

donc $Q_1 + Q_2 = 0$

(1)

$Q_2 = -Q_1$

Un deuxième principe est nécessaire pour justifier le sens de ce transfert thermique : Il s'effectue spontanément du corps chaud vers le corps froid.

II.2) Énoncé actuel du deuxième principe

Cet énoncé est inspiré des travaux effectués dans les années 1950 par Ilya Prigogine (1917-2003), qui obtint le prix Nobel de chimie en 1977.

Pour tout système fermé, il existe une fonction d'état S telle que sa variation, au cours d'une transformation quelconque, est :

$$S_f - S_i = S_{i \rightarrow f}^{ech} + S_{i \rightarrow f}^{cr} \quad \text{où :}$$

• S est la fonction d'état *entropie*

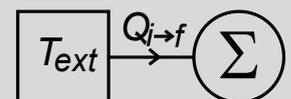
• $S_{i \rightarrow f}^{ech}$ est l'échange d'entropie entre le système et le milieu extérieur : $S_{i \rightarrow f}^{ech} = \frac{Q_{i \rightarrow f}}{T_{ext}}$

$Q_{i \rightarrow f}$ est l'échange thermique entre le système et le milieu extérieur.

T_{ext} est la température (constante) du milieu extérieur.

• $S_{i \rightarrow f}^{cr}$ est la création d'entropie à l'intérieur du système ; $S_{i \rightarrow f}^{cr} > 0$ si la transformation est irréversible

$S_{i \rightarrow f}^{cr} = 0$ si la transformation est réversible



Remarques :

• Unité d'entropie : $J.K^{-1}$

- S est une fonction d'état ; _____

Au contraire $S_{i \rightarrow f}^{ech}$ et $S_{i \rightarrow f}^{cr}$ dépendent de la nature de la transformation.

S^{ech} et S^{cr} ne sont donc pas des fonctions d'état.

- Soit une transformation adiabatique ($S^{ech} = 0$) et réversible ($S^{cr} = 0$). D'après le deuxième principe, son entropie est constante.
Une transformation adiabatique réversible est dite **isentropique**.

• **L'entropie d'un système isolé ne peut qu'augmenter.**

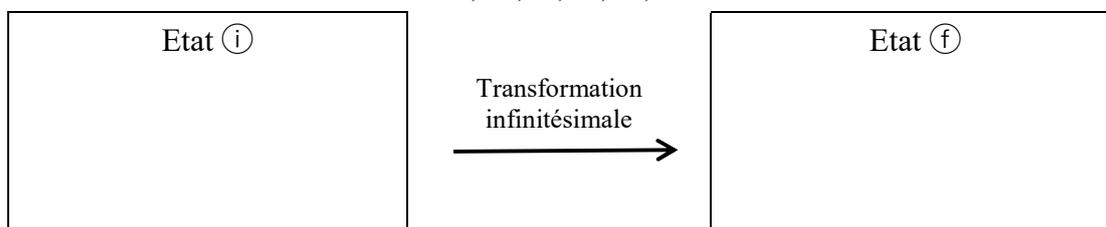
- *Remarque : Il n'y a pas de création d'entropie au sein d'un thermostat, même lorsqu'il participe à des transformations irréversibles. C'est l'absence de variation de température au sein du thermostat qui l'explique.*

II MISE EN ŒUVRE DU DEUXIÈME PRINCIPE

II.1) Les identités thermodynamiques

Etude limitée aux systèmes (P, V, T) : soumis aux seules forces de pression.

Soient deux états d'équilibre \textcircled{i} et \textcircled{f} infiniment voisins; et un chemin réversible allant de \textcircled{i} à \textcircled{f} . Les variations des variables d'état et des fonctions d'état sont infinitésimales : dU, dH, dS, dP, dV, dT .



D'où:

Première identité thermodynamique:

$$dU = -PdV + TdS$$

U, P, V, T, S sont des fonctions d'état. Leurs variations dU, dV, dS ne dépendent pas du chemin suivi entre \textcircled{i} et \textcircled{f} .

La première identité thermodynamique est donc valable pour toute transformation infinitésimale, réversible ou non.

Deuxième identité thermodynamique :

D'où :

$$dH = VdP + TdS$$

II.2) La fonction entropie d'un gaz parfait

A partir des **deux premières identités thermodynamiques**, nous pouvons démontrer grâce **aux lois de Joule** (valables pour un gaz parfait) et à l'équation d'état du gaz parfait, l'expression de la différentielle dS de l'entropie S , soit en variables indépendantes T et V , soit en variables indépendantes T et P (démonstrations réalisées en exercice) :

- Variables indépendantes : T et V

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

à savoir démontrer

$$\text{L'entropie de } n \text{ moles de gaz parfait a pour expression en variables } (T,V) : S = C_V \ln T + nR \ln V + cste(n) \quad (2)$$

à savoir démontrer

- Variables indépendantes : T et P

$$dS = \frac{C_P}{T} dT - \frac{nR}{P} dP$$

à savoir démontrer

$$\text{L'entropie de } n \text{ moles de gaz parfait a pour expression en variables } (T,P) : S(T, P) = C_P \ln T - nR \ln P + cste'(n)$$

à savoir démontrer

Remarque: On retrouve les signes devant les différents termes en remarquant que le désordre augmente avec S ($dS > 0$), T ($dT > 0$) et V ($dV > 0$); et quand P diminue ($dP < 0$).

II.3) Application : Relations de Laplace

Démontrons qu'une transformation adiabatique *lente* d'un gaz parfait est réversible.

Au chapitre précédent, on a démontré que pour une transformation adiabatique *lente* d'un gaz parfait, on pouvait écrire la relation suivante $T \cdot V^{\gamma-1} = \text{constante}$ (relation de Laplace)

Ecrivons alors le deuxième principe pour une transformation infinitésimale adiabatique *lente* d'un gaz parfait :

$$dS = \delta S^{ech} + \delta S^{cr} = \delta S^{cr} \text{ car transformation adiabatique}$$

$$\text{Pour un gaz parfait, on a } dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{nR}{V} dV = \frac{nR}{(\gamma-1)T} dT + \frac{nR}{V} dV = nR d\left(\ln\left(T^{\frac{1}{\gamma-1}}\right)\right) + nR d(\ln V)$$

en utilisant la différentielle logarithmique

$$\text{Ainsi } dS = nR \left[d\left(\ln\left(T^{\frac{1}{\gamma-1}}\right)\right) + d(\ln V) \right] = nR d\left[\left(\ln\left(T^{\frac{1}{\gamma-1}}\right) + \ln V\right)\right] = nR d\left(\ln\left(V \cdot T^{\frac{1}{\gamma-1}}\right)\right)$$

$$\text{Or, puisque la quantité } T \cdot V^{\gamma-1} \text{ est une constante, on a } d\left(\ln\left(V \cdot T^{\frac{1}{\gamma-1}}\right)\right) = 0$$

$$\text{Ainsi, on trouve } \delta S^{cr} = dS = 0$$

Une transformation adiabatique *lente* pour un gaz parfait est réversible.

II.4) La fonction entropie d'une phase condensée

Une phase condensée étudiée par son modèle purement thermique est caractérisée par sa seule température. L'entropie d'une phase condensée de capacité thermique C ne dépend donc ni de la pression ni du volume.

En écrivant l'énergie interne d'une phase condensée ainsi que son équation d'état, on obtient (voir exercice) :

$$\boxed{dS = \frac{C}{T} dT} \quad \text{à savoir démontrer}$$

$$\text{Entropie de } n \text{ moles d'une phase condensée : } \boxed{S = C \ln T + \text{cste}(n)} \quad \text{à savoir démontrer}$$

III INTERPRÉTATION PHYSIQUE DU DEUXIÈME PRINCIPE**III. 1) Le deuxième principe constitue un critère d'évolution spontanée des systèmes**

Clausius énonça le deuxième principe en 1850 sous la forme suivante :

Énoncé de Clausius du deuxième principe : La chaleur ne passe pas spontanément d'un corps froid à un corps chaud.

Reprenons l'exemple étudié au I.1), dans lequel le sens du transfert thermique entre un corps « chaud » et un corps « froid » ne peut s'expliquer par le premier principe, et étudions-le à l'aide, également, du deuxième principe.

Position du problème et données :

On considère deux solides placés dans une enceinte aux parois athermanes et mis en contact l'un avec l'autre. Ces deux solides sont initialement à l'équilibre aux températures respectives T_1 et T_2 . Le but de l'étude est de montrer que le deuxième principe (« énoncé moderne ») permet de justifier le résultat de l'expérience : Le corps chaud se refroidit au contact du corps froid.

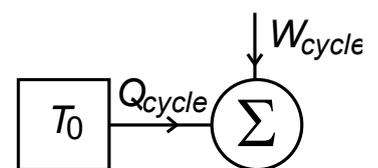
II.1) Le deuxième principe stipule que le travail et la chaleur ne sont pas équivalents

Revenons sur l'exemple de machine perpétuelle de deuxième espèce présenté en introduction.
On rappelle la définition d'un cycle monotherme :

Cycle monotherme : Un système effectue un cycle monotherme si, au cours de ce cycle, les échanges thermiques ne s'effectuent qu'au contact d'un seul thermostat.

Notre avion puisant de l'énergie thermique dans l'atmosphère n'est en contact qu'avec un seul thermostat (l'atmosphère). Il décrit bien un cycle monotherme. Montrons qu'un tel engin ne peut pas constituer un moteur.

On envisage un système qui subit un cycle monotherme de transformations au contact d'un thermostat T_0 . Au cours de ce cycle, l'échange thermique total est noté Q_{cycle} ; le travail total échangé est noté W_{cycle} .



En d'autres termes, au cours d'un cycle monotherme, le système ne peut pas fournir de travail. *Les machines perpétuelles de deuxième espèce n'existent pas.*

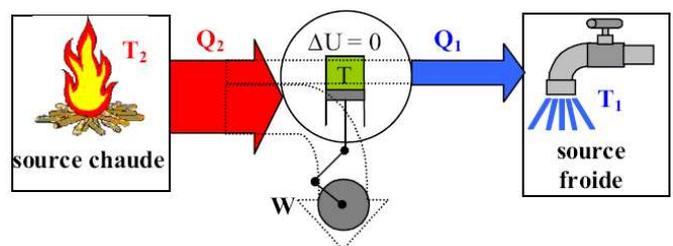
Kelvin énonça le deuxième principe en 1852 sous la forme :

Énoncé de Kelvin du deuxième principe : il n'existe pas de moteur monotherme.

Mais ce résultat peut s'énoncer d'une autre manière : Autant il est tout à fait envisageable de convertir intégralement de manière cyclique, du travail en chaleur ($W_{\text{cycle}} \neq 0$ et $Q_{\text{cycle}} \neq 0$), autant l'inverse est impossible. Le premier principe (relation (3)) laissait croire à une équivalence entre travail et chaleur ; *le deuxième principe stipule le contraire.*

Le travail et la chaleur ne sont pas équivalents

Remarque : Il ne faut pas croire qu'il est impossible de convertir de la chaleur en travail (c'est le principe de fonctionnement des moteurs). Nous venons juste de démontrer qu'il est impossible de convertir *intégralement* de la chaleur en travail (cycle monotherme) ; que, pour produire du travail, le système doit être au minimum en contact avec deux thermostats (cycle ditherme) : l'un fournit de la chaleur au système et, puisqu'il est impossible de convertir toute cette énergie en travail, c'est qu'une partie de cette chaleur est convertie en travail, le reste étant rejeté au second thermostat. Les cycles dithermes seront étudiés un peu plus tard.



ac-nancy-metz.fr/enseign/physique/PHYS/Bts-Main/thermo1.htm

II.3) La fonction entropie est une mesure du désordre

La fonction entropie ne s'interprète physiquement qu'à l'échelle microscopique, dans le cadre de la thermodynamique statistique. Cette interprétation mène à un autre énoncé du deuxième principe. En voici une toute première approche, développée en annexe.

Considérons l'expérience de la détente de Joule Gay-Lussac.

A l'équilibre initial le gaz est confiné dans le compartiment de gauche.

A l'état final, chaque molécule peut librement, par agitation thermique, passer indifféremment d'un compartiment à l'autre.

Ainsi, à l'état initial nous savons dans quel compartiment se trouve chaque molécule. Au contraire, à l'état final, nous n'avons aucune information sur la localisation de chaque molécule. Nous savons juste que, la pression étant homogène à l'équilibre, il y a à chaque instant la moitié des molécules dans chaque compartiment. *Nous manquons d'information pour décrire complètement l'état du système.* Appelons *désordre* ce manque d'information.

Nous constatons donc sur cet exemple, qu'**au cours de la transformation d'un système isolé, le désordre augmente.**

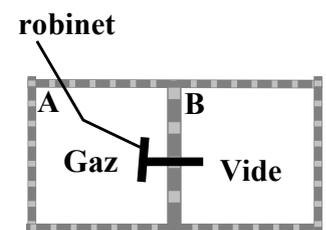
Analysons à présent le phénomène en terme d'entropie. La transformation est adiabatique (enceinte calorifugée - $S^{ech} = 0$) et irréversible (car spontanée - $S^{cr} > 0$). D'après le deuxième principe : $S_f - S_i > 0$.

Nous constatons donc sur cet exemple, qu'**au cours de la transformation d'un système isolé, l'entropie augmente.**

Ces deux observations peuvent s'énoncer :

L'entropie est une mesure du désordre, du manque d'information dans la description de l'état d'un système.

Autre énoncé du deuxième principe : **L'entropie d'un système isolé ne peut qu'augmenter. Elle est maximale à l'équilibre.**



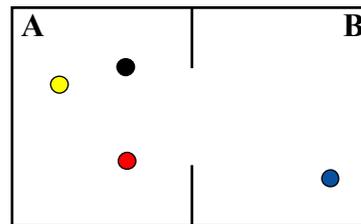
L'enceinte est isolée

LA FONCTION ENTROPIE EST UNE MESURE DU DESORDRE

La fonction entropie ne s'interprète physiquement qu'à l'échelle microscopique, dans le cadre de la thermodynamique statistique. Nous en donnons ici un aperçu.

Soit un système Σ constitué de 4 molécules discernables, c'est-à-dire identifiables individuellement. Elle peuvent se déplacer dans une enceinte divisée en deux compartiments A et B communicants.

Une autre hypothèse fondamentale pour le raisonnement ci-dessous est que le système Σ est isolé.



1) Macro-états, micro-états, information manquante, désordre

Macro-état : Si les molécules n'étaient pas discernables, il y aurait 5 manières de répartir les molécules dans A et B : 4 en A, 0 en B ; (3,1) ; (2,2) ; (1,3) ; (0,4). Ces répartitions constituent les cinq macro-états dans lequel peut se trouver le système à un instant donné.

Micro-état : Mais les molécules étant discernables, chaque macro-état peut être réalisé par plusieurs répartitions différentes. Par exemple, les molécules étant numérotées de 1 à 4, 4 répartitions correspondent au macro-état (3,1). La bille 1 est seule dans B ; la bille 2 est seule dans B ; etc. On dit que le macro-état (3,1) est réalisé par quatre micro-états. En tout, il existe 2^4 micro-états pour ce système, c'est-à-dire qu'il existe 2^4 manières de répartir les 4 molécules discernables dans A et B. La répartition des 16 micro-états dans les 5 macro-états est indiquée dans le tableau ci-dessous.

A	B	nombre de micro-états : Ω	Macro-état	probabilité du macro-état
4	0	1	① = (4,0)	1/16
3	1	4	② = (3,1)	4/16
2	2	6	③ = (2,2)	6/16
1	3	4	④ = (1,3)	4/16
0	4	1	⑤ = (0,4)	1/16

L'hypothèse de la mécanique statistique stipule que tous les micro-états sont équiprobables.

Information manquante : Lorsque le système est dans le macro-état (3,1), nous ne savons pas laquelle des 4 particules est en B. On parle d'information manquante. Le désordre est d'autant plus grand que le manque d'information est grand. Ainsi le désordre est minimal dans le macro-état (4,0) (pas d'information manquante) ; et maximal dans (2,2).

2) Description statistique de l'équilibre

L'état d'équilibre est le macro-état susceptible d'être le plus observé. Dans notre exemple, l'état d'équilibre est le macro-état avec deux molécules dans chaque compartiment. Dans ce macro-état le désordre est maximal.

L'état d'équilibre est le macro-état le plus probable. Pour un système isolé, c'est le macro-état de désordre maximal.

Remarque : Pour un système de quatre molécules, le résultat n'est guère flagrant puisque les probabilités des différents macro-états sont voisines. Mais la mécanique statistique a été développée pour étudier des systèmes constitués d'un grand nombre de particules. Ainsi, pour un système de $6 \cdot 10^{23}$ molécules, la probabilité d'observer un macro-état voisin de $(3 \cdot 10^{23}, 3 \cdot 10^{23})$ dépasse les 95%. Pour le dire autrement, le macro-état le plus probable et ses proches voisins réunissent presque tous les micro-états, soit $2^{6 \cdot 10^{23}}$ micro-états.

3) Définition de l'entropie en physique statistique

Cette définition a été proposée par Boltzmann à la fin du 19^{ème} siècle.

L'entropie d'un système dans un macro-état donné vaut $S = k \ln \Omega$ k : constante de Boltzmann, en $J \cdot K^{-1}$

Appliquons cette définition à la détente de Joule Gay-Lussac de notre système gazeux isolé constitué de quatre molécules.

A l'état initial, les molécules sont toutes en A $\Omega_{40} = 1$ micro-état $S_i = k \cdot \ln 1 = 0$ l'entropie initiale est nulle.

A l'état final, le système est dans le macro-état (2,2) $\Omega_{22} = 6$ micro-états $S_f = k \cdot \ln 6$ l'entropie finale est maximale.

Deux conclusions à cette petite étude :

L'entropie est une mesure du désordre, du manque d'information dans la description de l'état d'un système.

Autre énoncé du deuxième principe : L'entropie d'un système isolé ne peut qu'augmenter. Elle est maximale à l'équilibre.