

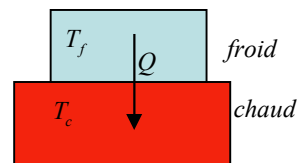
Deuxième principe de la thermodynamique

1 – Idée générale

A – Insuffisance du premier principe

Le premier principe est un principe de conservation de l'énergie (totale). Mais l'expérience montre que les phénomènes suivants, qui respectent pourtant la conservation de l'énergie, ne sont jamais observés :

- passage de la chaleur d'un corps froid vers un corps chaud sans intervention extérieure.
- remontée de l'eau depuis un verre vers une bouteille. L'énergie cinétique nécessaire à l'eau serait prise à son énergie interne (refroidissement). On note ici une dissymétrie entre travail et chaleur.



- Regroupement en un point de l'encre qui a été mélangée à de l'eau : Seuls les processus inverses sont possibles : ces transformations sont donc *irréversibles*.



Remarque : en fait, toutes les transformations réelles sont irréversibles. La notion de transformation réversible est un cas limite idéal.

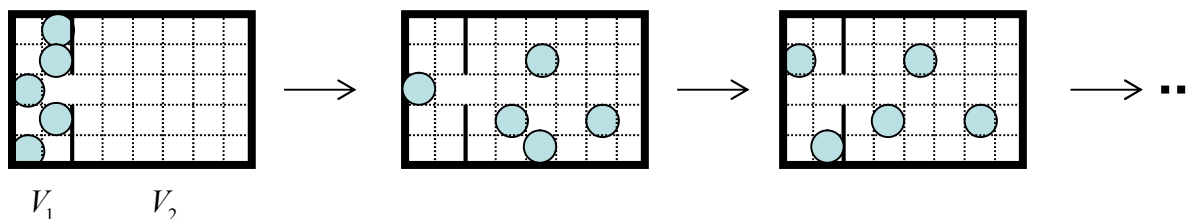
Le second principe peut s'énoncer simplement :

« tout système isolé, ayant suivi une évolution, ne peut revenir spontanément à son état initial ».

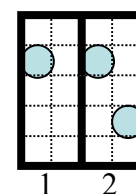
La formulation précédente est complète et implique tout ce qui va suivre. En pratique nous aurons tout de même besoin d'une formulation quantitative permettant de déterminer le sens d'évolution et l'état final. On cherchera donc à définir une nouvelle fonction d'état extensive nommée **entropie** (« évolution » en grec) et notée S , qui ne puisse que *grandir* au cours de l'évolution d'un système *isolé*. Reste à trouver son expression mathématique (y compris dans le cas où le système n'est pas isolé).

B – Interprétation microscopique de l'irréversibilité.

Par analogie avec l'expérience de diffusion d'une goutte d'encre dans l'eau, considérons une boîte contenant des billes. Ces billes sont initialement regroupées dans un compartiment, et possèdent chacune une certaine vitesse initiale (dans le cas de l'encre c'est l'agitation thermique qui joue ce rôle). Le mouvement des billes étant désordonné (chocs avec les parois et chocs entre elles), il est peu probable de les retrouver toutes dans le compartiment de gauche. Cela est d'autant plus vrai pour le nombre de molécules que l'on considère à l'échelle macroscopique, de l'ordre du nombre d'Avogadro. Voici l'origine de l'irréversibilité des observations macroscopiques.



En fait on peut rendre cette analogie plus quantitative. En mécanique quantique, on montre que pour un ensemble de particules enfermées dans une boîte (donc d'énergie totale donnée), le nombre *d'états* possibles (positions, vitesse données) est *fini*. Par analogie on peut considérer que les billes ne peuvent se trouver qu'au centre des cases représentées en pointillés. Le nombre d'états microscopiques (répartition des trois billes sur les cases) est beaucoup plus grand lorsque les billes se trouvent n'importe où dans la boîte entière (volume $V_1 + V_2$) que dans l'état initial où l'on sait que ces billes se trouvent toutes dans V_1 . Imaginons que nous soyons simplement capables de dire : « il y a des billes (ou de l'encre) seulement dans le petit volume de gauche », ou « il y a des billes (ou de l'encre) dans tout le volume ». Le **nombre Ω de configurations microscopiques** (répartition des billes ou des molécules d'encre) **compatibles avec les observations macroscopiques** est beaucoup plus grand dans le deuxième cas que dans le premier. Autrement dit, l'observation (macroscopique) « il y a des billes dans les deux compartiments » (équivalent à « il y a de l'encre dans tout le liquide ») est beaucoup plus probable que l'observation « seul le compartiment de gauche contient des billes » (équivalent à : toute l'encre est concentrée en une goutte de liquide ». Ce *nombre de configurations Ω* (appelé parfois *nombre de complexions*) mesure en fait notre **ignorance** de l'état microscopique. Lorsque les billes quittent le compartiment de gauche (ou lorsque les molécules d'encre diffusent dans le récipient), cette ignorance *grandit au cours du temps*. Remarque : on parle parfois d'une augmentation du *désordre* du système, dans le sens où, plus Ω est grand, moins on sait où se trouvent les particules, donc plus le système est « désordonné ».



On pourrait donc proposer que l'entropie s'identifie à Ω . Mais on veut obtenir une fonction *extensive*. Si on considère deux boîtes de billes indépendantes 1 et 2, le nombre total de configurations pour l'ensemble des deux boîtes vaut $\Omega = \Omega_1 \times \Omega_2$.

Si on pose que l'entropie est proportionnelle à $\ln \Omega$, soit $S = k \ln \Omega$, alors on a bien $S_{tot} = S_1 + S_2$. De plus, lorsqu'un système isolé (comme les billes de la boîte précédente) est laissé à lui-même, il va évoluer spontanément vers l'état macroscopique le plus probable, donc correspondant au nombre Ω le plus grand possible. Ainsi la quantité S définie précédemment augmente spontanément pour un système isolé, et prend sa valeur maximale à l'équilibre.

On pose $S = k \ln \Omega$, où k est la constante de Boltzman ($k \triangleq \frac{R}{N_A}$). L'entropie mesure notre degré d'*ignorance* de l'état microscopique du système.

L'expression précédente est rigoureuse mais nécessite de savoir faire le calcul du nombre d'états microscopiques du système. Si l'on veut rester dans le cadre strict de la thermodynamique, on doit chercher une expression de S en fonction des variables d'état macroscopiques.

Nous allons démontrer un peu plus tard l'expression de la *variation* d'entropie d'un gaz parfait dont on fait varier le volume et la température : $\Delta S = nc_v \ln \frac{T_f}{T_i} + nR \ln \frac{V_f}{V_i}$.

Si la transformation est isotherme et que les particules peuvent se répartir dans un volume plus grand ($V_f > V_i$), on a $\Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i} > 0$. L'entropie augmente comme prévu, puisque le nombre de configurations microscopiques accessibles augmente.

De même pour une transformation isochore lorsque la température augmente : le nombre de valeurs possibles pour l'énergie cinétique d'une particule augmente, donc le nombre d'états microscopiques augmente, et on a bien dans ce cas $\Delta S > 0$.

2 - Enoncé du deuxième principe en thermodynamique

L'énoncé du second principe que devez connaître en classe prépa est le suivant :

Pour tout système fermé, il existe une fonction d'état S extensive appelée entropie telle que pour toute transformation, on a : $dS = \delta S_e + \delta S_c$, où :

- δS_c est l'entropie créée, strictement positive si la transformation est irréversible, et nulle si elle est réversible.
- $\delta S_e = \frac{\delta Q}{T_{ex}}$ est l'entropie échangée avec un système extérieur qui lui apporte la chaleur δQ .

Dans cette expression la température T_{ex} est celle du système extérieur qui apporte la quantité de chaleur δQ .



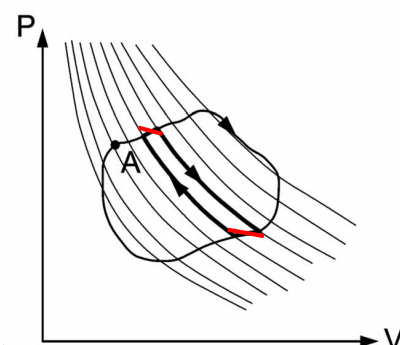
Cela signifie en particulier que pour une transformation réversible, on a :

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}.$$

D'où vient le terme $\frac{\delta Q}{T_{ex}}$? La justification qui suit (en petits caractères) n'est pas exigible en prépa, mais elle intéressera les élèves qui ne se contentent pas de formules « parachutées ».

Dans l'exercice « cycle de Carnot », on a étudié une transformation cyclique réversible d'un gaz en contact avec deux « sources de chaleur » qui lui imposent des températures T_f et T_c . On a trouvé : $\frac{Q_f}{T_f} + \frac{Q_c}{T_c} = 0$.

Or on peut toujours décomposer un cycle réversible C quelconque en cycles de Carnot élémentaires : sur la figure ci-contre on a tracé le cycle sur un réseau d'adiabatiques réversibles, et le cycle élémentaire en gras est presque un cycle de



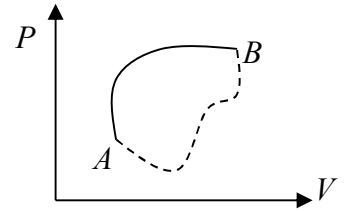
Carnot. Les deux morceaux du cycle C de largeur *infinitésimale* sont infiniment proches d'isothermes réversibles, pour lesquelles on peut considérer que le système est en contact avec une source de chaleur à la même température que lui. On peut ainsi se convaincre que pour tout cycle réversible,

$$\oint \frac{\delta Q_{rev}}{T} = 0.$$

Cela signifie que pour toute transformation réversible, $\frac{\delta Q_{rev}}{T}$ est bien la différentielle

d'une fonction d'état, soit $dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$ (formule due à Clausius, 1865). En effet,

$$\text{l'égalité } \oint \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \underbrace{\int_A^B \frac{\delta Q_{rev}}{T}}_{\text{ligne continue}} + \underbrace{\int_B^A \frac{\delta Q_{rev}}{T}}_{\text{ligne pointillée}} = 0 \text{ implique que l'intégrale } \int_A^B \frac{\delta Q_{rev}}{T} \text{ ne dépend pas du chemin suivi}$$



entre les points A et B. On peut donc poser : $\int_A^B \frac{\delta Q_{rev}}{T} = S(B) - S(A)$.

Imaginons maintenant que la transformation en pointillés est *irréversible*. Dans ce cas le cycle complet est un cycle irréversible. Or on a vu dans le TD sur le cycle de Carnot que pour une transformation *irréversible*,

$\frac{Q_f}{T_f} + \frac{Q_c}{T_c} \leq 0$. En reprenant le raisonnement précédent fait pour un cycle réversible, on en déduit cette fois que :

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \underbrace{\int_A^B \frac{\delta Q_{rev}}{T}}_{\text{ligne continue}} + \underbrace{\int_B^A \frac{\delta Q_{irrev}}{T_{ex}}}_{\text{ligne pointillée}} < 0 \text{ (on a précisé } T_{ex} \text{ dans la deuxième intégrale, car pour une transformation}$$

irréversible, la température de la source de chaleur n'est plus nécessairement identique à la température du système). Mais par définition, $\int_A^B \frac{\delta Q_{rev}}{T} = S(B) - S(A)$. Donc l'inégalité précédente prend la forme :

$\int_B^A \frac{\delta Q_{irrev}}{T_{ex}} < S(A) - S(B)$. Pour une transformation infinitésimale on peut donc écrire : $dS \geq \frac{\delta Q}{T_{ex}}$, avec égalité seulement dans le cas réversible. Ceci justifie l'énoncé donné en début de paragraphe.

Remarques et cas particuliers :

- Cette formulation du deuxième principe ne permet pas de calculer S comme dans la formule $S = k \ln \Omega$, mais seulement ses *variations* ΔS . On admet que ces deux formules conduisent aux mêmes résultats.
- L'entropie d'un **système isolé** augmente : $dS = \delta S_c > 0$. C'est l'exemple de l'encre qui diffuse dans l'eau.
- S est une *fonction d'état*. Donc si une **transformation** est **cyclique** (on revient au point de départ), alors $\Delta S = S_{final} - S_{initial} = 0$.
- En **régime stationnaire** (ou régime permanent), aucune variable d'état n'évolue au cours du temps, en particulier l'entropie est *constante*.

- Le calcul de ΔS est souvent impossible à faire directement pour la transformation réelle du système (qui est en général irréversible). Mais comme S est une fonction d'état, **on peut utiliser une transformation réversible** hypothétique qui conduit **du même état initial au même état final**, et calculer ΔS sur cette transformation réversible. En effet, comme le résultat ne peut dépendre que de l'état initial et de l'état final, le résultat sera le même dans les deux cas.
- En utilisant cette transformation hypothétique, on écrit pour un système thermoélastique (i.e. système qui n'échange de travail que par les forces de pression) :

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \frac{dU - \delta W_{rev}}{T} = \frac{dU + PdV}{T}, \text{ autrement dit : } \boxed{dU = TdS - PdV} \quad (\text{à}$$

savoir par cœur).

Si les seules forces qui travaillent sont les forces de pression, cette relation est toujours vraie, même pour une transformation irréversible, car elle ne relie que des variables d'état entre elles. Elle est appelée *identité fondamentale de la thermodynamique*.

Pour une transformation quasi-statique on a $\delta W = -PdV$. On déduit de l'identité fondamentale que TdS s'identifie à la chaleur reçue de manière quasi-statique : $TdS = \delta Q_{qs}$, ou

$$dS = \frac{\delta Q_{qs}}{T}. \text{ On voit ainsi qu'une transformation quasi-statique ET adiabatique est}$$

nécessairement *isentropique* ($dS = 0$).

3 – échanges d'énergie

Il existe de nombreuses formulations équivalentes du second principe. Historiquement ce principe concernait le rendement des machines thermiques, et mettait l'accent sur la différence entre échange de chaleur et de travail.

Considérons un système réel comme de la vapeur d'eau qui pousse une turbine plus froide qu'elle. La vapeur échange avec la turbine à la fois du travail et de la chaleur. Pour modéliser simplement cette situation, en thermodynamique on considère que la vapeur d'eau échange séparément de la chaleur et du travail avec deux « réservoirs » d'énergie.

On appelle **réservoir** un système qui échange de l'énergie avec l'extérieur *en gardant sa température et sa pression constantes*. Notons avec un indice R les variables d'état du réservoir, pour les différencier de celles du système (sans indice). Puisque P_R et T_R sont constantes, on peut facilement intégrer l'identité thermodynamique pour le

réservoir $dS_R = \frac{dU_R}{T_R} + \frac{P_R dV_R}{T_R}$. Ainsi, pour une transformation macroscopique :

$$\Delta S_R = \frac{\Delta U_R}{T_R} + \frac{P_R \Delta V_R}{T_R}. \text{ Le réservoir n'étant en contact qu'avec le système, on a : } \Delta U_R = -\Delta U \text{ et}$$

$\Delta V_R = -\Delta V$. Or d'après le premier principe, $\Delta U = Q - P_R \Delta V = Q + P_R \Delta V_R$. On a donc après

$$\text{simplification : } \Delta S_R = \frac{Q_R}{T_R} = \frac{-Q}{T_R}, \text{ où } Q \text{ est la chaleur reçue par le système.}$$

Cas particuliers :

Une **source de chaleur** (*idéale*) est un *réservoir* qui n'échange que de la chaleur on parle aussi de *thermostat*. Une **source de travail** (*idéale*) est un *réservoir* qui n'échange que du travail. On parle aussi de *pressostat*.

$$\text{Pour une source de chaleur, } \Delta S = \frac{-Q}{T_{\text{source}}} = \frac{+Q_{\text{source}}}{T_{\text{source}}}.$$

$$\text{Pour une source de travail : } \Delta S = 0.$$

Exemples concrets de sources de chaleur : l'atmosphère terrestre, l'eau d'un lac, un mélange eau-glace en équilibre, une turbine munie d'un système de refroidissement.

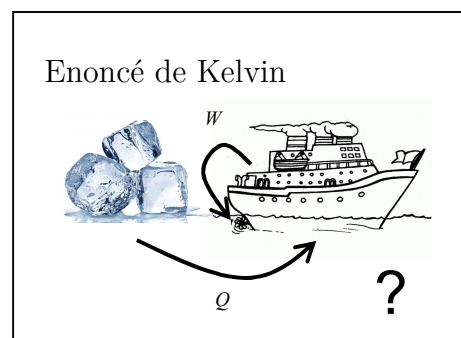
Exemple de source de travail : l'atmosphère. En effet, on peut considérer que sa pression ne varie pas lorsqu'elle échange du travail (travail des forces de pression atmosphérique). De manière générale il s'agit des systèmes qui échangent uniquement du travail, à *tension* constante (exemple : dans $\delta W = -PdV$, P est la tension. Dans $\delta W = Fdx$, c'est F).

Si la source de chaleur en contact avec le système n'est pas idéale (ce qui est alors précisé explicitement), on considère que le système est mis *successivement* en contact avec des sources idéales de températures très proches l'une de l'autre qui échangent chacune des quantités de chaleur infinitésimales δQ avec le système.

4 – Énoncés historiques équivalents

On peut montrer (voir exercices) que les énoncés suivants sont *équivalents* à l'énoncé plus récent du §2 (qui utilise la notion d'entropie) :

Énoncé de Kelvin : Une transformation dont l'unique résultat est la transformation complète de la chaleur d'une source en travail est impossible.



Énoncé de Clausius : Une transformation ne peut avoir pour seul résultat le transfert de la chaleur d'un corps froid vers un corps chaud.

