

# THERMO 4

## DEUXIÈME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

I DEUXIÈME PRINCIPE

II BILANS D'ENTROPIE

III INTERPRÉTATION STATISTIQUE DE L'ENTROPIE

«Ne crois pas impossible ce qui n'est qu'improbable»

William Shakespeare  
(Mesure pour mesure)

# I DEUXIÈME PRINCIPE

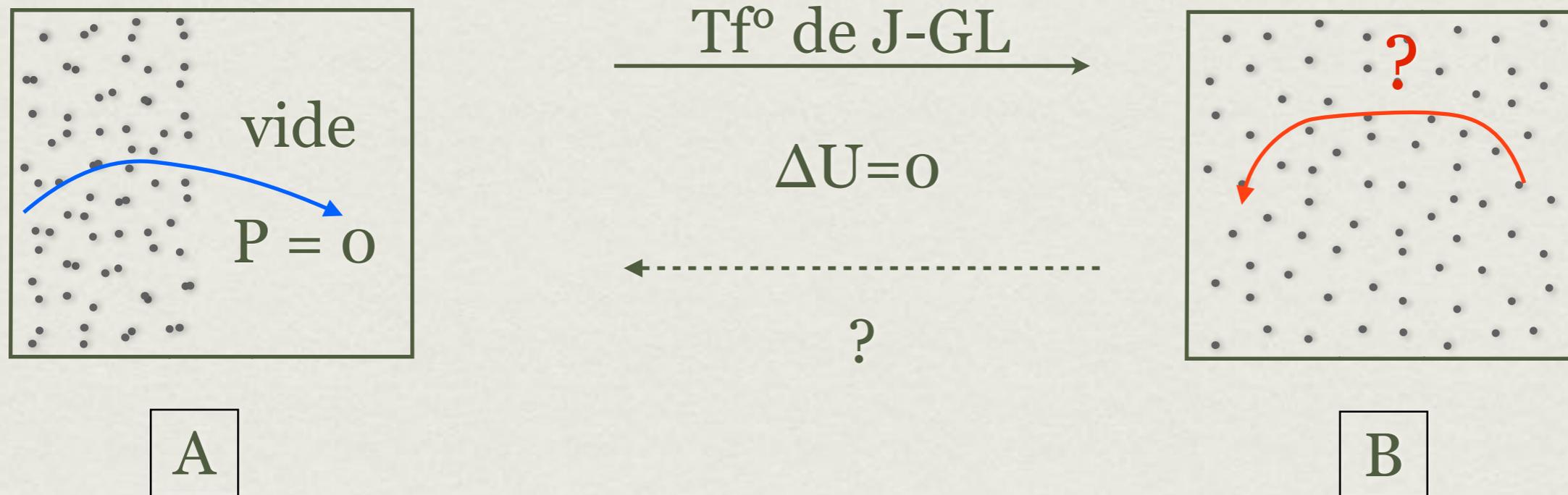
-- Ne pas noter --

- Irréversibilité des phénomènes physiques
- Deuxième principe de la thermodynamique
- propriétés de l'entropie
- Fonction entropie : les identités thermodynamiques
- Entropie d'un Gaz Parfait (GP)

- 1 -Irréversibilité des phénomènes physiques

La plupart des phénomènes physiques sont irréversibles :

Exemple simple :



Peut-t-on envisager que les particules reviennent dans le réservoir de gauche ?



ça n'a jamais été observé ...

# Les phénomènes irréversibles en physique



# *Phénomène de diffusion et turbulence*

*(diffusion de quantité de mouvement)*



# *Phénomène de diffusion des particules*



# *Phénomènes de transfert de chaleur*



*--- En classe --- Compatibilité avec le premier principe*

# *Réaction chimique : acide-base*



# *Réaction chimique : acide-base*



# *Phénomènes de dissipation*

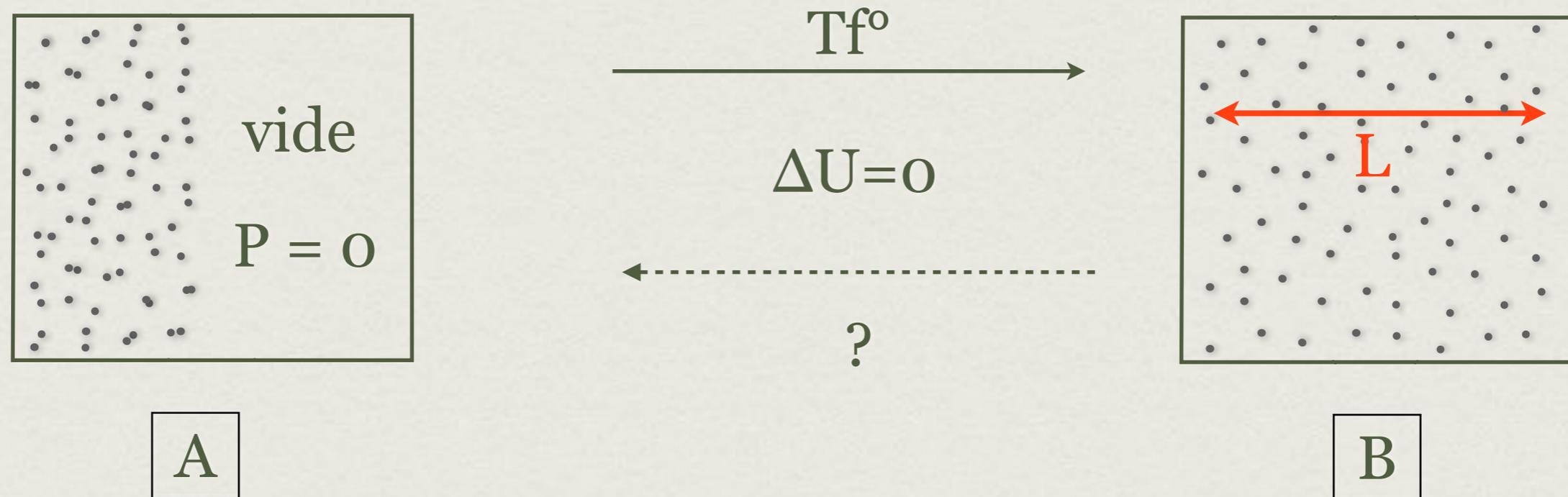


*Tous ces phénomènes sont compatibles  
avec le 1er Principe quelle que soit la  
chronologie des événements.*

*Causes de l'irréversibilité :*

- *Dissipation par frottements ou autre*
- *Transferts thermiques*  $\nabla T$
- *Diffusion de particules*  $\vec{\nabla} n$
- *Diffusion de Quantité mouvement (viscosité)*
- *Réactions chimiques*

Il faudrait inverser toutes les vitesses ou attendre très très longtemps ....



**ODG** du temps nécessaire :

**I-1** a - Proposer un temps  $\tau$  pour passer de droite à gauche

b - Combien d'états différents sont possibles ?

Rq : chaque particule peut-être «à gauche» ou «à droite» avec la même probabilité 1/2.

c - En déduire le temps moyen (ODG) pour revenir «tous à gauche»

Ces phénomènes ne sont donc pas impossibles théoriquement, mais parfaitement improbables statistiquement.

La description phénoménologique de la thermodynamique nous impose de prendre en compte le caractère irréversible des phénomènes.

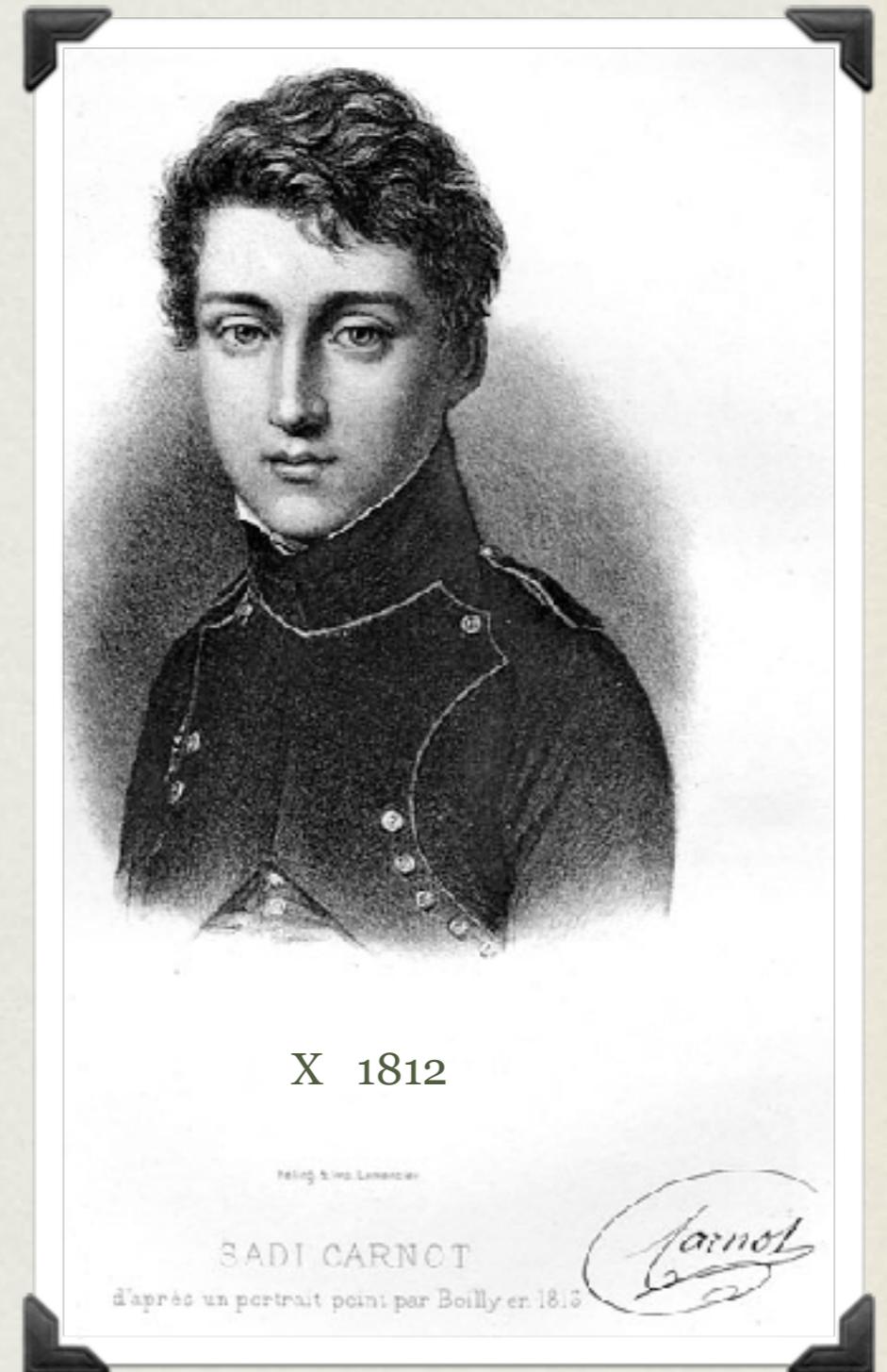
En 1824 N.L. Sadi Carnot donne une première forme au second principe de la thermodynamique en se basant sur le rendement des machines thermiques.

« *Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les moyens propres à développer cette puissance* »

1824

$$\eta = 1 - \frac{T_F}{T_C}$$

Clausius lui donnera en 1865 sa formulation actuelle



**Nicolas-Léonard-Sadi CARNOT (1796-1832)**

- 2 -Deuxième principe de la thermodynamique

$\alpha$  - Second principe

Il s'agit ici d'introduire un formalisme qui traduise l'irréversibilité des processus.

On introduit pour cela une fonction d'état S appelée **entropie**

ἐντροπή :

Littéralement « action de se retourner » pris au sens de « **action de se transformer** », terme proposé en 1850 par le physicien all. R. J. Clausius pour désigner à l'origine, la quantité d'énergie qui ne peut se transformer en travail.

**Action de se transformer** : va nous donner le sens de la  $Tf^0$

# Second Principe de la thermodynamique

(Par coeur)

Pour tout système, il existe une fonction d'état extensive  $S$  appelée entropie qui est non conservative : (en J/K)

\* Pour un système isolé :

$$\Delta S = S^c \geq 0$$

Entropie de création

- L'entropie est une fonction croissante du temps
- L'état d'équilibre correspond à un maximum d'entropie

\* Pour un système fermé :

$$\Delta S = S^e + S^c$$

Entropie échangée

$$S^e = \int_{\Gamma} \frac{\delta Q_e}{T_{Surf\_ext}}$$

Chaleur échangée à travers la frontière de  $\Sigma$

Température sur la frontière de  $\Sigma$

Remarques :

$S^c = 0$   $\longrightarrow$  Tf° réversible

$S^c > 0$   $\longrightarrow$  Tf° irréversible

**Attention :**  $S^e$  peut être positive ou négative selon les échanges

### Autres formulations

Enoncé de Clausius (1850) :

La chaleur ne peut pas passer spontanément d'un corps froid vers un corps chaud

Enoncé de Thomson (Lord Kelvin 1852) :

Un système décrivant un cycle monotherme ne peut que recevoir du travail et donner de la chaleur.

## $\beta$ - Écriture différentielle du second principe :

On l'écrit pour une Tf° QS d'un état d'équilibre à un état

voisin, la température est donc homogène, soit :  $T_{Surf\_ext} = T$

$$dS = \frac{\delta Q_e}{T} + \delta S^c \quad \text{Tf° QS}$$

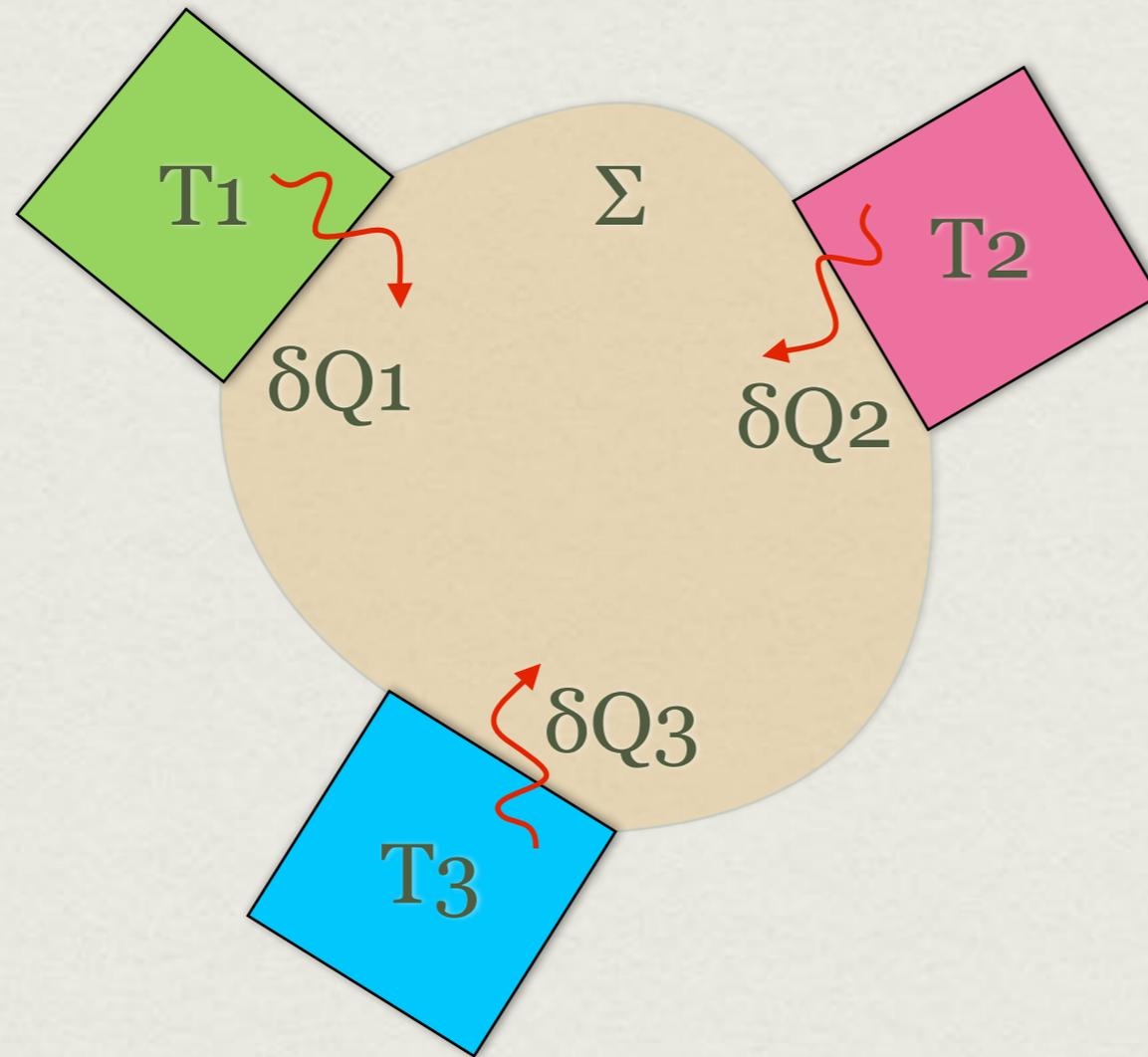
$$dS = \frac{\delta Q^{rev}}{T} \quad \text{Tf° QS réversible}$$

$$\delta S^c = 0$$

Pas de création d'entropie

Différentielle totale exacte

$\gamma$  -Echanges avec plusieurs sources : 
$$\delta S^e = \frac{\delta Q_1}{T_{Surf\_ext1}} + \frac{\delta Q_2}{T_{Surf\_ext2}} + \frac{\delta Q_3}{T_{Surf\_ext3}}$$



$\delta Q_i$  : positifs si entrants

Soit

$$\delta S^e = \frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} + \frac{\delta Q_3}{T_3}$$

- 3 -propriétés de l'entropie

α - L'entropie est une grandeur extensive

L'entropie a une «réalité» microscopique quantifiable

S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>
Σ <sub>1</sub>	Σ <sub>2</sub>

Cf -> INTERPRÉTATION STATISTIQUE DE L'ENTROPIE

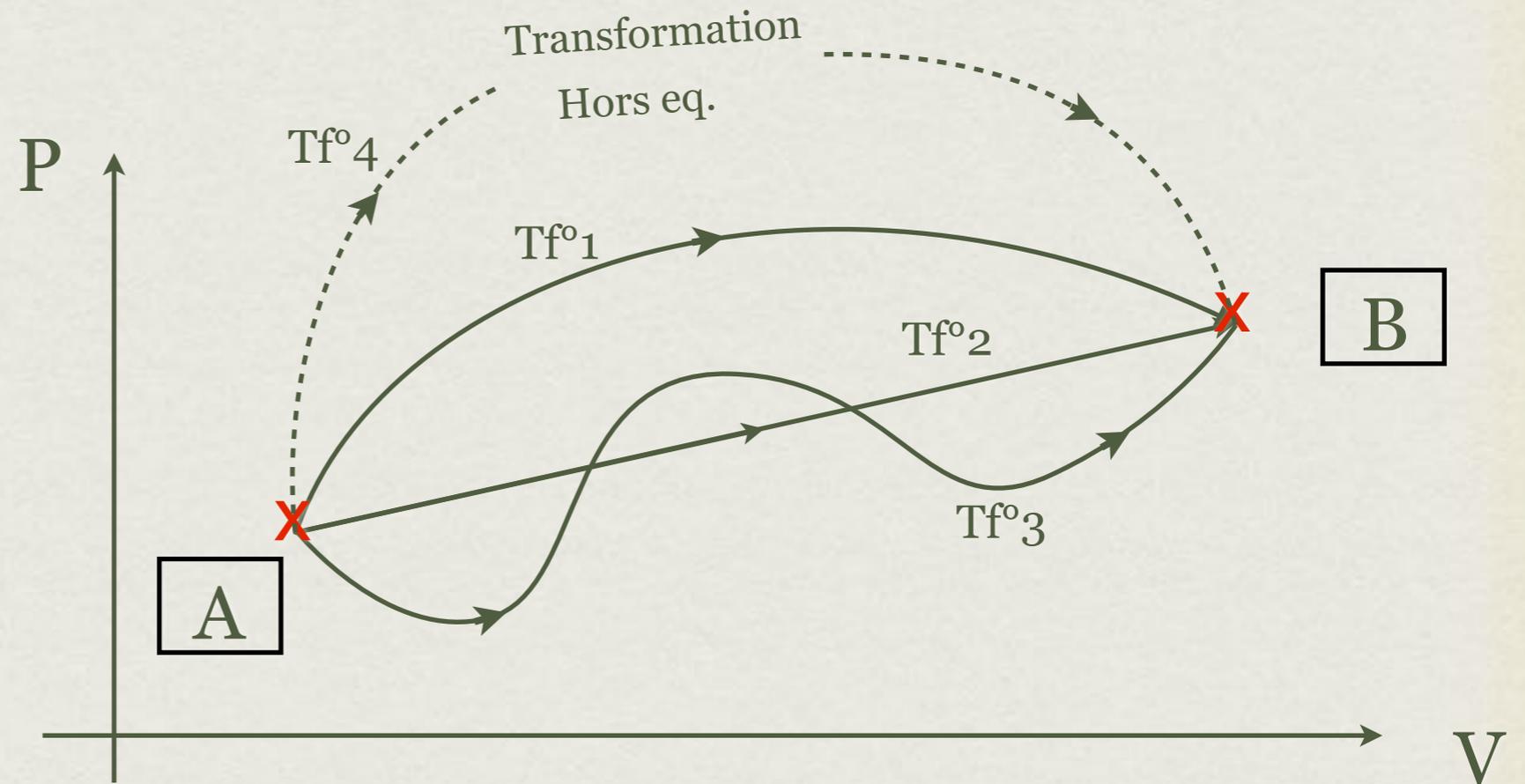
Quantifie le désordre microscopique

$$S = S_1 + S_2$$

=> On additionne les désordres

## $\beta$ - L'entropie est une fonction d'état

Soient A et B deux états d'équilibre :



$$\Delta S = S_B - S_A$$

Ne dépend pas du chemin suivi

Application directe :

On pourra tjrs envisager un chemin réversible pour calculer  $\Delta S$  :

$$\Delta S = \Delta S_{rev} \stackrel{Q.S}{=} \int_{\Gamma_{rev}} \frac{\delta Q^{rev}}{T}$$

*Reversible  $\Rightarrow$  Q.S  $\Rightarrow$   $T_{surf\_ext} = T$*

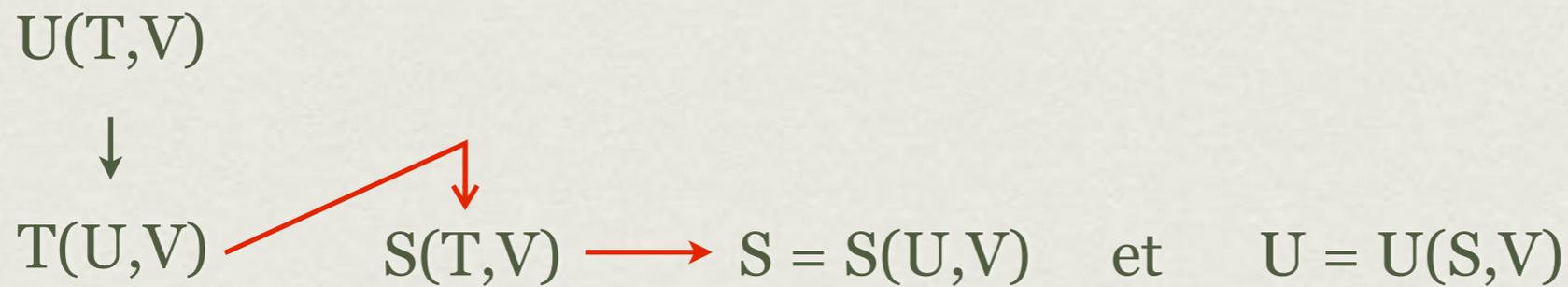
*Equilibre du système avec sa frontière*

Et ensuite on en déduit l'entropie de création :

$$S^c = \Delta S - S^e = \int_{\Gamma_{rev}} \frac{\delta Q^{rev}}{T} - \int_{\Gamma_{réel}} \frac{\delta Q_e}{T_{surf\_ext}} \quad (\text{tjrs positive})$$

- 4 - Fonction entropie : les identités thermodynamiques **HP**  
 $\alpha$  - Température thermodynamique  $T^*$  et Pression thermodynamique  $P^*$

\* équation d'état du fluide :  $f(T,V,P)=0$        $U(T,V)$      $S(T,V)$



$$dS = \left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_V dU + \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_U dV$$

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

Température thermodynamique :

$$T^* \equiv \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_V$$

Pression thermodynamique :

$$P^* \equiv - \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_S$$

Soit

$$dU = T^* dS - P^* dV$$

(Pour une Tf° QS)

ou

$$dS = \frac{1}{T^*} dU + \frac{P^*}{T^*} dV$$

Or que disent les principes ?

\* On calcul  $dS$  et  $dU$  par application des principes sur une Tf° réversible :

$dU = ?$

$dS = ?$

—*En classe*—

$$dU = TdS - PdV$$

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV$$

Fct d'état => Toujours vraies

La cohérence des principes avec l'équation d'état d'un fluide décrit par (P,T,V) impose les définitions suivantes :

Température thermodynamique :

$$T \equiv \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_V$$

Pression thermodynamique :

$$P \equiv - \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_S$$

*Vérifier l'homogénéité !*

Ces définitions des Température et Pression sont compatibles avec celles :

- définies dans les modèles cinétique du GP
- tirées de l'expérience (définition empirique)

# $\beta$ - Entropie et équilibre $Q_\Delta$ d'un fluide

$\Sigma$  : système isolé

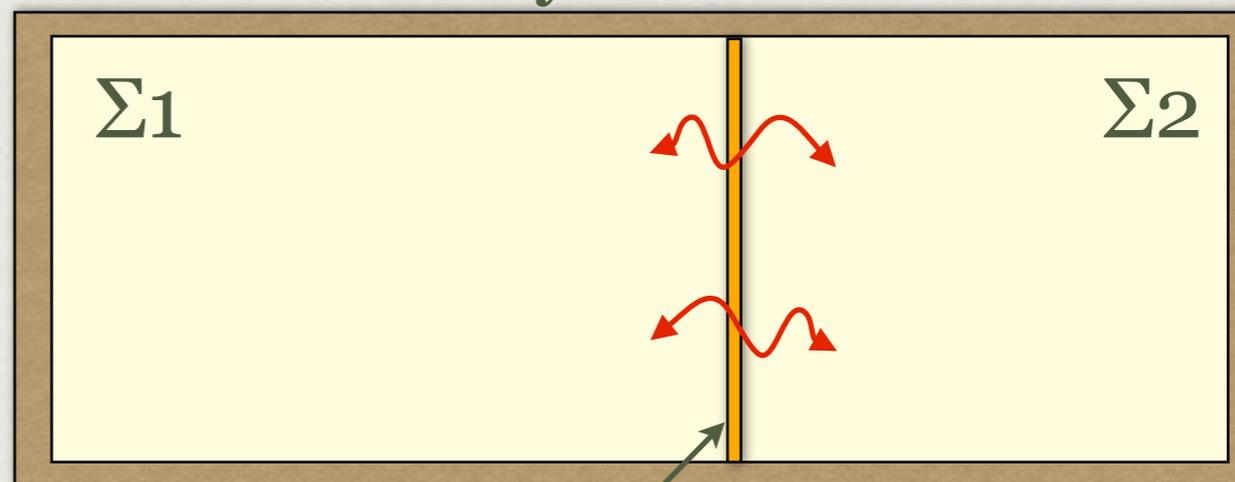
Cas général :

*idée : extensivités*

$$dU = \quad \Rightarrow$$

$$dV = \quad \Rightarrow$$

$$dS =$$



Paroi mobile et diathermane

*--- A chercher voir diapo suivante ---*

*Montrer que :*

$$dS = \left[ \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] dU_1 + \left[ \frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} \right] dV_1 \geq 0$$

# Entropie et équilibre thermodynamique :

- 4β
- a - A l'aide de l'extensivité, écrire  $U$ ,  $V$  et  $S$*
- b - Passer au différentiel ces formules.  
Que vaut  $dU$  et  $dV$  ? Pourquoi  
En déduire  $dU_2$  et  $dV_2$  à l'aide de  $dU_1$  et  $dV_1$*
- c - A l'aide de la section alpha écrire  $dS_1$  en  
fonction de  $dU_1$  et  $dV_1$ , puis  $dS_2$  en fonction de  
 $dU_2$  et  $dV_2$*
- d - En déduire finalement  $dS$  en fonction de  
 $dU_1$  et  $dV_1$*

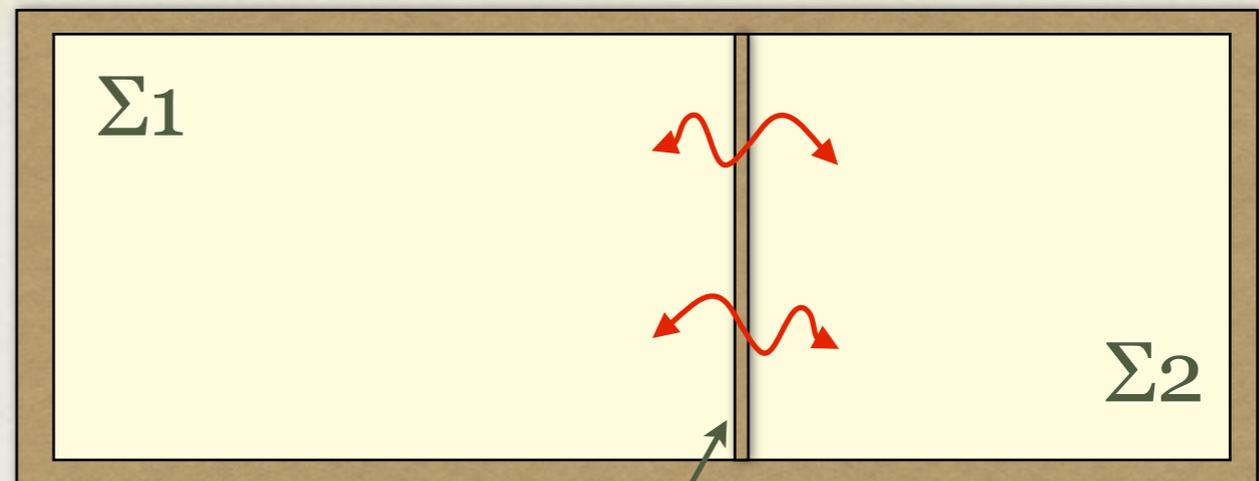
Cas particulier :

$$dV_1 = 0$$

$$dU_1 =$$

**A chercher :**

$$dU_2 =$$



4 $\beta$

Paroi fixe diathermane

*e - Exprimer les  $dU$  en termes d'échanges d'NRJ et simplifier avec les hypothèses.*

*f - Ecrire  $dS$  en fonction de  $\delta Q_1$  et des températures.*

*g - Retrouver l'énoncé de Clausius à l'aide du second principe.*

*=> Montrer que l'échange de chaleur se fait du chaud vers le froid.*

On déduit du **2nd** Principe que la température est homogène à l'équilibre.

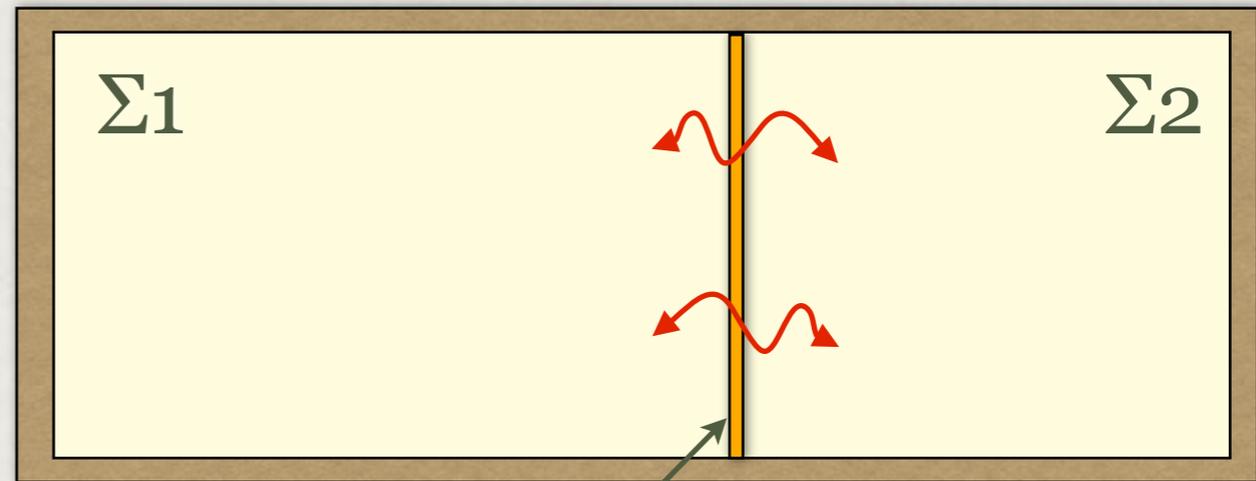
(et non homogène hors équilibre)

$$T_1 = T_2$$

## Retour au cas général :

S est à un maximum => extremum local

--- *En classe* ---



Paroi mobile et diathermane

$$T_1 = T_2$$

$$P_1 = P_2$$

A l'équilibre, le second principe nous dit que toutes les variables intensives sont homogènes.

$\gamma$  - identités thermodynamiques [HP -> 2ème année] :

On peut toujours choisir un chemin quasistatique sur lequel ces identités sont vérifiées :

$$dU = TdS - PdV$$

#parCoeur

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV$$

#parCoeur

$$H = U + PV$$

$$dH =$$

— Montrer que —

$$dH = TdS + VdP$$

#parCoeur

- 5 -Entropie d'un Gaz Parfait (GP)

$$PV = nRT$$

α - Les différentes expressions de l'entropie

$$dU = \quad \textit{idée : } dU = C_v dT$$

On peut donc écrire pour le GP :

$$dS = \quad \textit{id } Q\Delta$$

*Obtenir la primitive : (diapo suivante)*

#parCoeur

$$S(T, V) = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln(TV^{\gamma-1}) + c^{te}$$

# Fonction d'état entropie du Gaz Parfait :

5 $\alpha$

*a - Ecrire  $dU$  en fonction de  $n$ ,  $R$ ,  $dT$  et de  $\gamma$   
(formule  $C_v$  du 1er principe)*

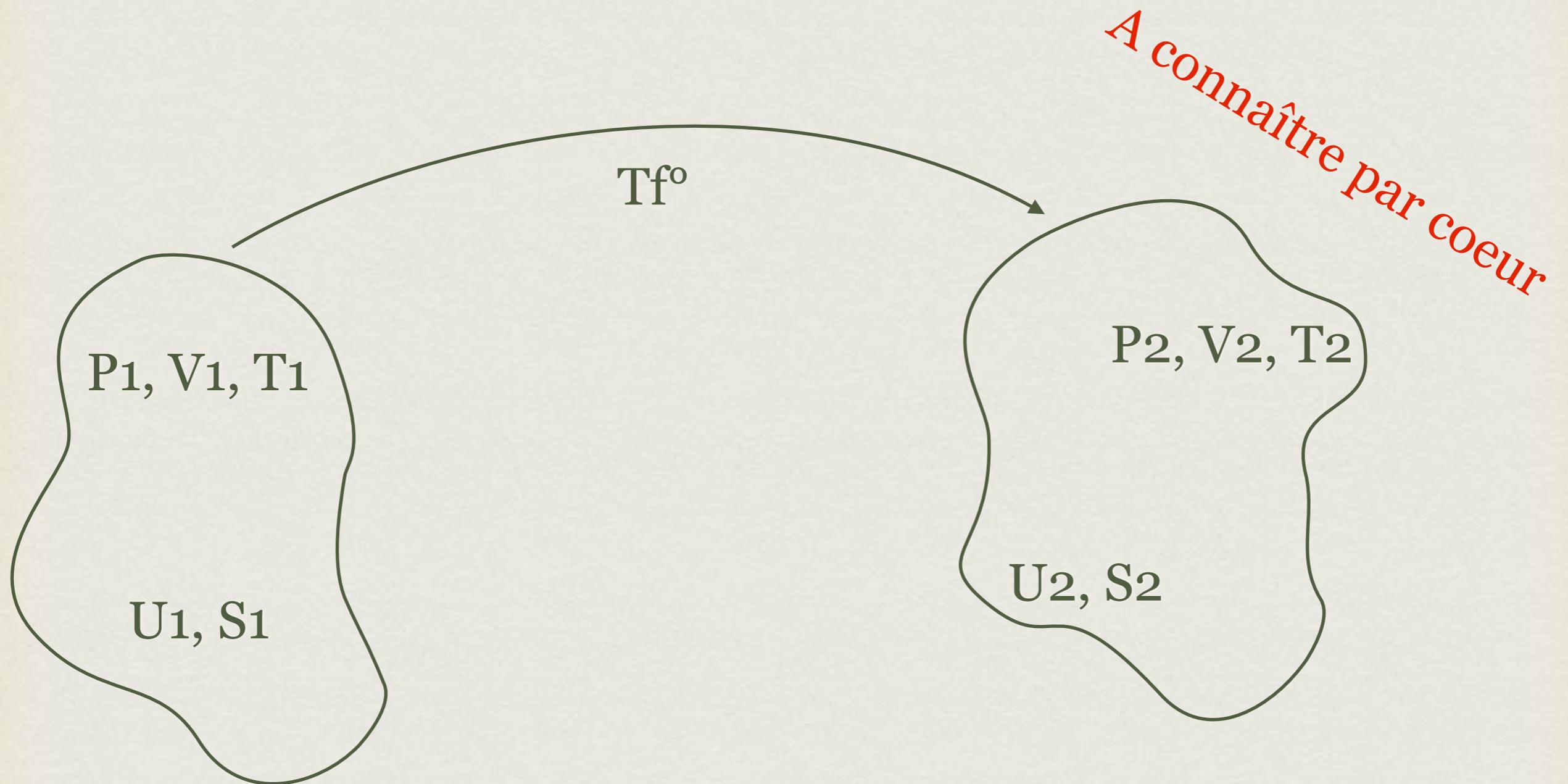
*b - A l'aide de l'identité thermodynamique écrire  
 $dS$  en fonction de  $n$ ,  $R$ ,  $T$ ,  $V$ ,  $dT$ ,  $dV$ , et  $\gamma$   
(eq<sup>o</sup> différentielle avec 2 termes)*

*c - Obtenir la primitive donnée à la diapo précédente :  
 $S(T,V)$ .*

*d - Retrouver la loi de Laplace pour une « isentrope »  
soit  $S = Cte$ .*

*e - Proposer un changement de variable de l'éq<sup>o</sup> diff  
du b, pour trouver  $S(P,V)$  et  $S(T,P)$*

Le bilan d'entropie totale est donc très simple pour un GP :



$$\Delta S = S_2 - S_1 = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln\left(\frac{T_2 V_2^{\gamma-1}}{T_1 V_1^{\gamma-1}}\right)$$

Autres expressions :

*idée : changement de variable*

#parCoeur

$$S(P, V) = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln(PV^\gamma) + c^{te}$$

#parCoeur

$$S(T, P) = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln\left(\frac{T^\gamma}{P^{\gamma-1}}\right) + c^{te}$$

CF TD

Programme => «la fonction entropie d'un système doit être donnée»

$\beta - T_f^\circ$  isentropique du GP

$$S = \text{Cte} \quad \Leftrightarrow$$

--- *En classe* ---

isentropique  $\Leftrightarrow$  adiabatique réversible

# $\gamma$ - Diagramme entropique (T, S) [compléments]

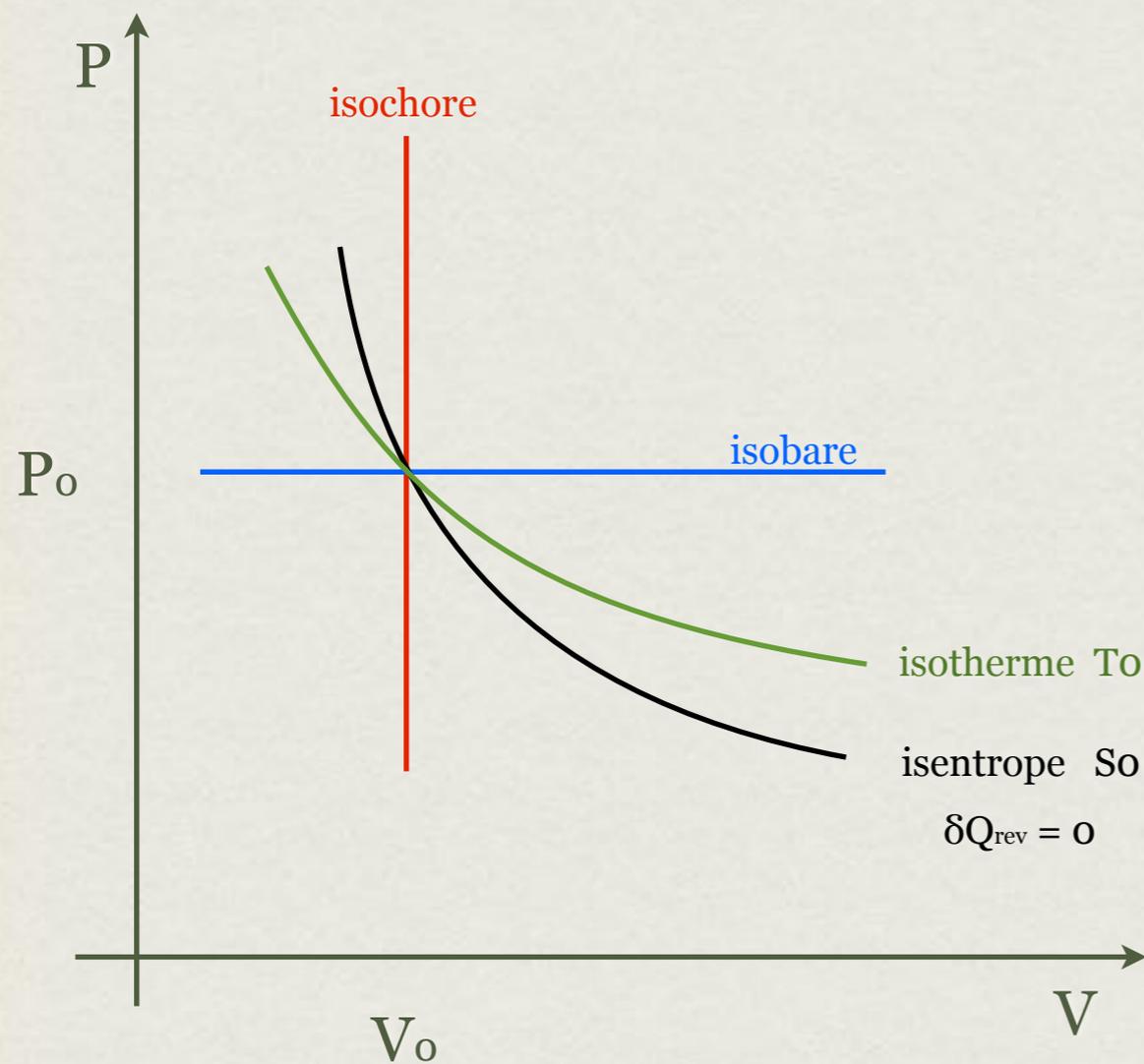


Diagramme de Clapeyron (V,P)

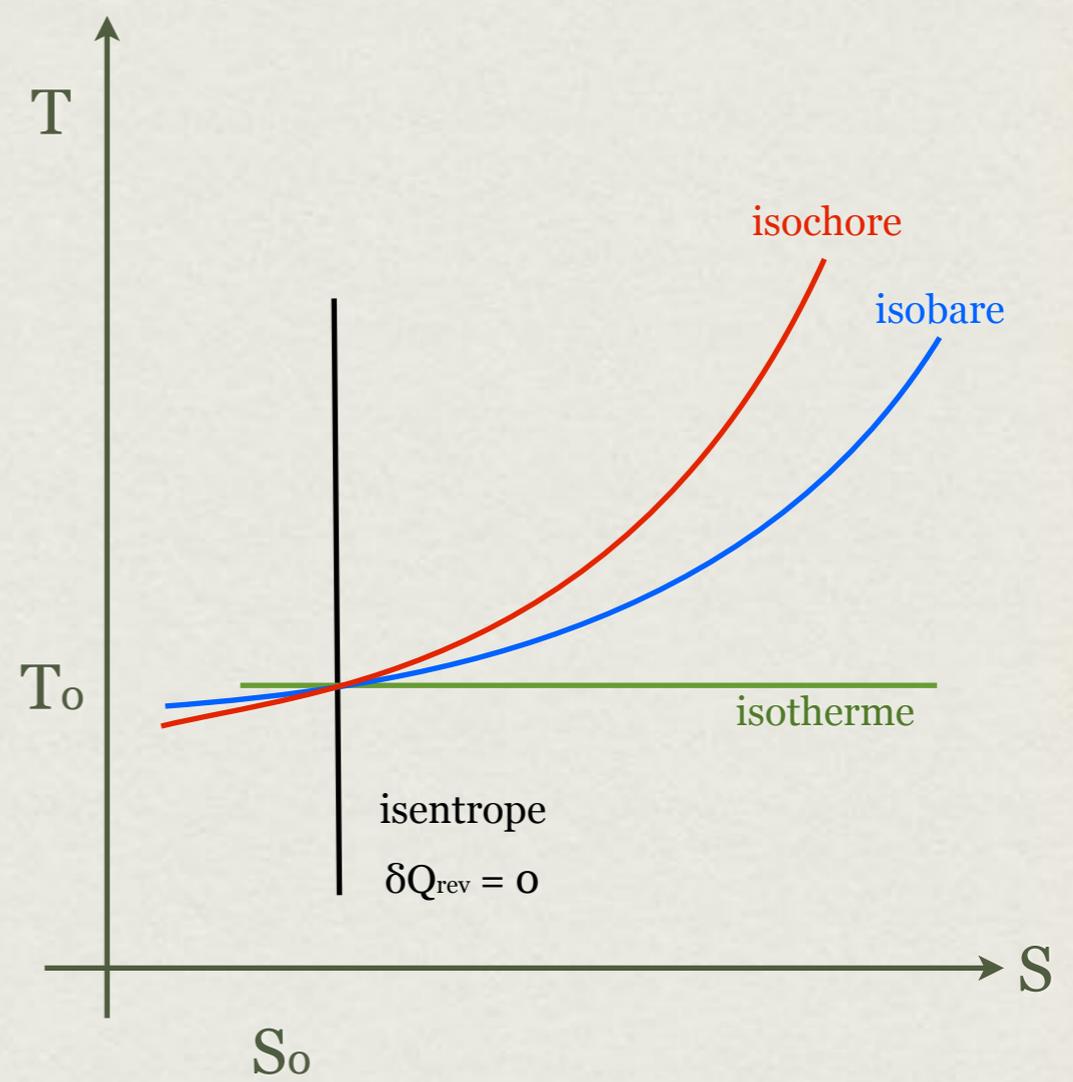
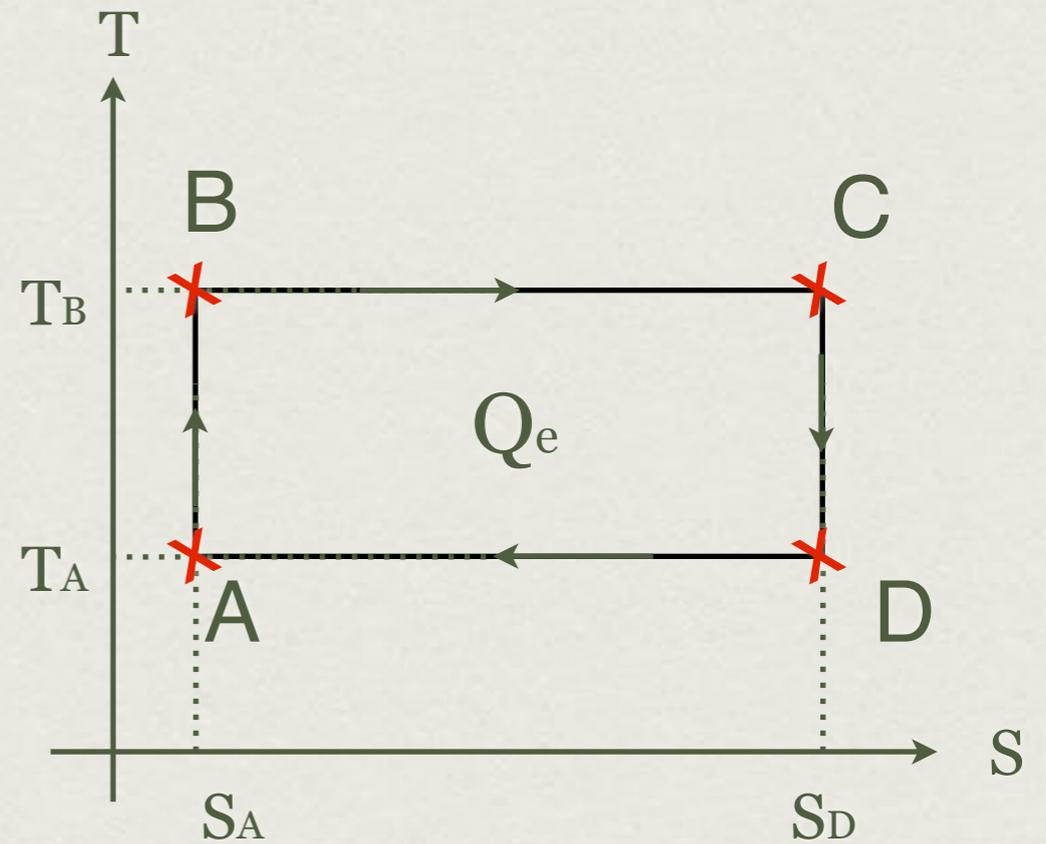
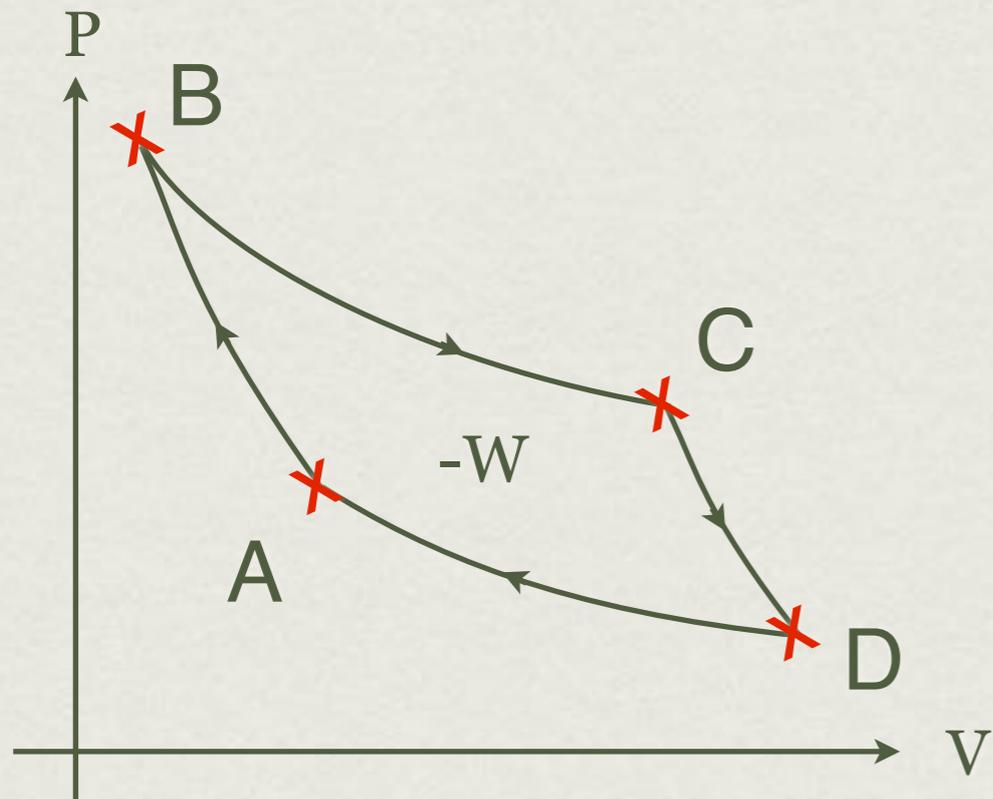


Diagramme entropique (S,T)

Quatre cas : isochore - isobare - isotherme - isentrope

*Idée : utiliser  $S(P,T)$  et  $S(V,T)$  pour GP*

# Exemple : le cycle de Carnot (réversible)



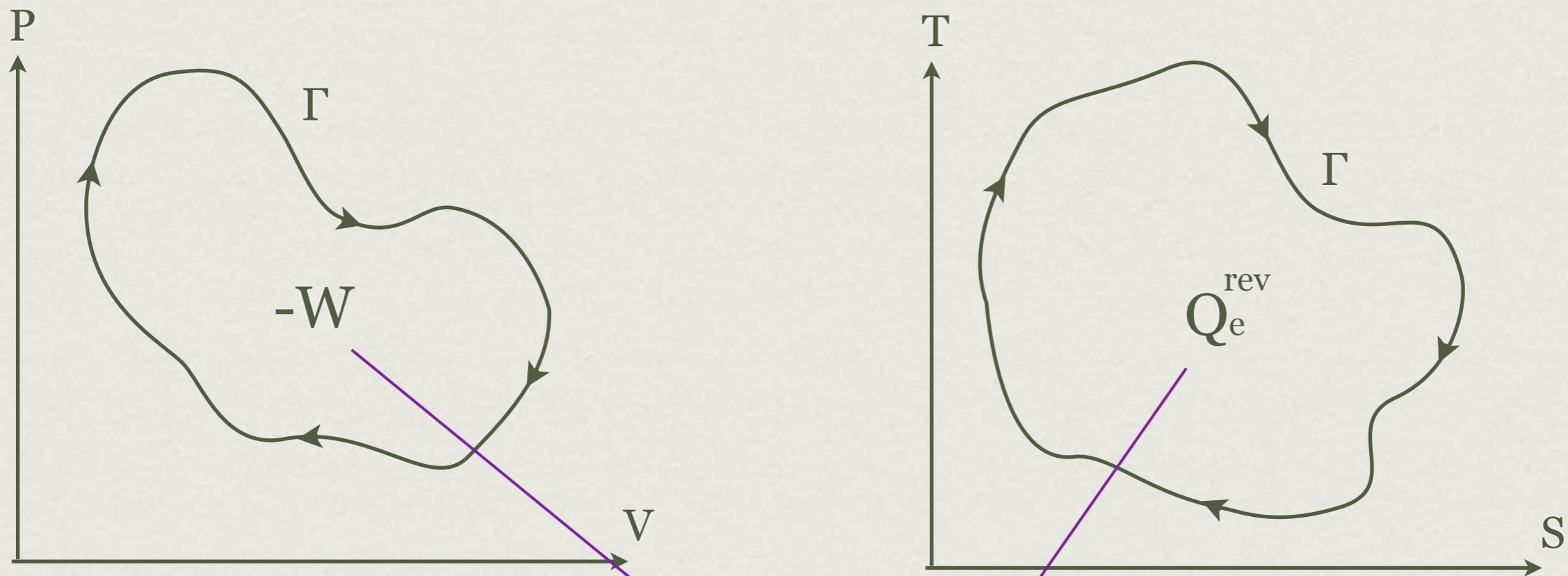
RQ : Montrer que les deux aires (en Joules) sont égales : TD

Démo générale :

Soit  $\Gamma$  un chemin de  $Tf^\circ$  fermé :  $\Gamma = \Gamma_{PV} = \Gamma_{TS}$

$$dU =$$

*idée : id  $Q\Delta$  + Justifier que  $\Delta U = 0$  sur un cycle + interpréter*



$$\oint_{\Gamma_{PV}} P dV = \oint_{\Gamma_{TS}} T dS$$

5γ

*a - Ecrire  $dU$  à l'aide de son identité thermodynamique*

*b -  $U$  étant une fonction d'état, que vaut  
l'intégrale de  $dU$  sur un cycle ?*

*c - Etablir l'identité entre les 2 intégrales de la diapo précédente.*

Retour sur les Tf° du GP à l'aide des identités :

#parCoeur

--- *En classe* ---

# II BILANS D'ENTROPIE

- Source idéale de température
- Bilans d'entropie pour des phases denses  
Exo Type => A connaître par coeur
- Bilan d'entropie du Gaz Parfait (GP)

- 1 -Source idéale de température

Définition :

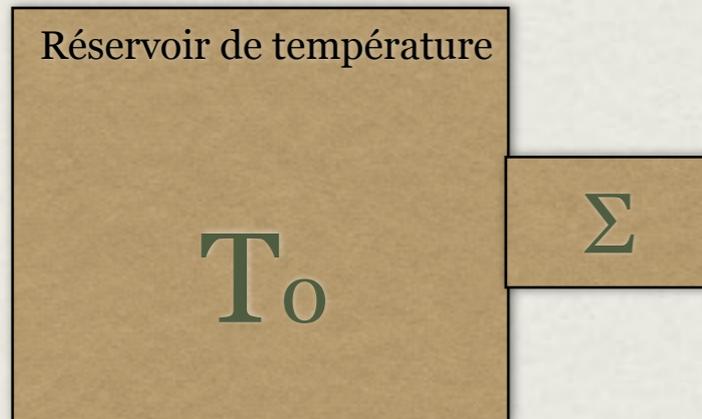
--> C'est un réservoir de température

On appelle source idéale de température, toute source réalisant des échanges de chaleur mais dont la température ne varie pas au cours d'une  $T_f^\circ$ .

en pratique : la source est telle que

-> Capacité thermique infinie

-> Conductivité thermique infinie



- On a alors toujours :  $T_{\text{surface\_ext}} = T_0$

- A l'équilibre :  $T = T_0$

--> La  $T_f^\circ$  sera monotherme

Csq directe :

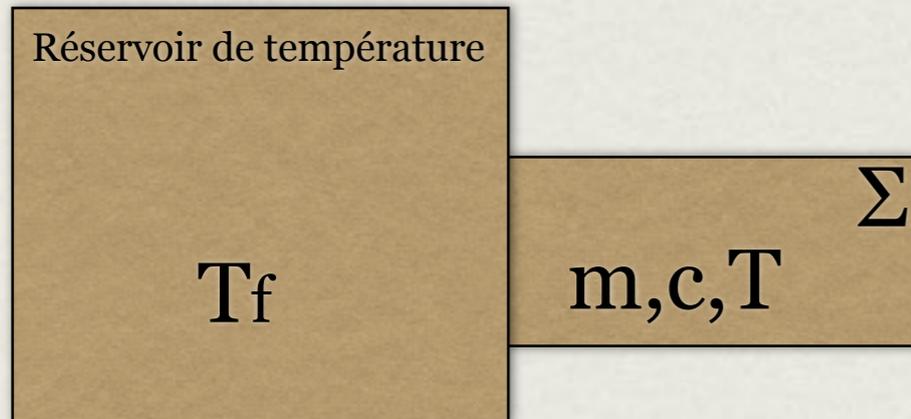
*Montrer que :* 
$$S^e = \frac{Q^e}{T_0}$$

*Par une intégrale et avec la définition de  $dS_e$*

- 2 - Bilans d'entropie pour des phases denses

$\alpha$  - Cas où l'une des sources est un thermostat :

Exo Type => A connaître par coeur



--- *En classe* ---

*On place notre système à la température  $T_i$  en contact avec le thermostat.*

2α

*a - A l'aide du 1er principe & def phases denses  
montrer que :*

$$Q_e = mc(T_f - T_i)$$

*b - En déduire  $S_e$*

*c - Calculer  $\Delta S$  en supposant le chemin réversible :*

*Pour cela montrer que :*

$$dS = \frac{\delta Q_e}{T_{\text{surf\_ex}}} + \delta S_c = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = \frac{mcdT}{T}$$

*Et intégrer ...*

*d - En déduire  $S_c$ . Montrer que  $S_c > 0$*

*On posera  $x = T_i / T_f$  & faire un schéma.*

## $\beta$ - Cas de deux solides de températures différentes

$$T_f =$$

$$\Delta S_1 =$$

$$\Delta S_2 =$$

Exo Type => A connaître par coeur



--- *En classe* ---

Bilan des échanges :

2β

*a - Rappeler la formule de Tf (1er principe)*

*b - En supposant le chemin réversible exprimer  $\Delta S1$  et  $\Delta S2$ , en fonction de  $T1$ ,  $T2$  et  $Tf$  et autres grandeurs.*

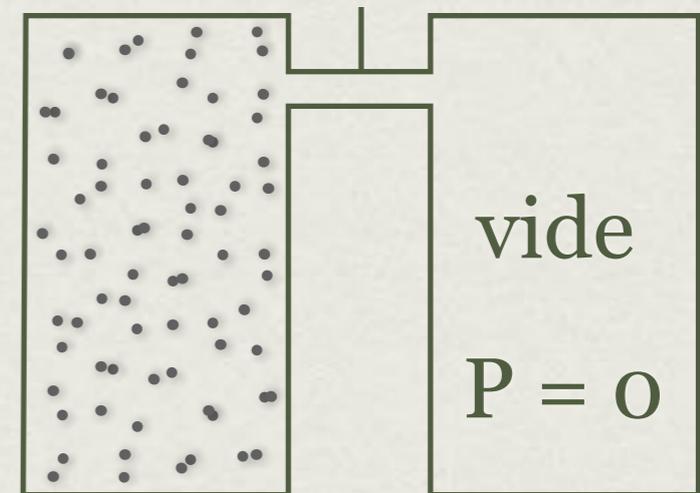
*c - Pourquoi  $\Delta S > 0$  ?*

*On peut le démontrer à l'aide de la concavité de la fonction logarithme.*

- 3 -Variation d'entropie du Gaz Parfait (GP)

$$S(T,V)=$$

$$\Delta S =$$



*Chercher :  $V_B = 2*V_A$  + utiliser  $S(T,V)$  + Joue-Gay Lussac*

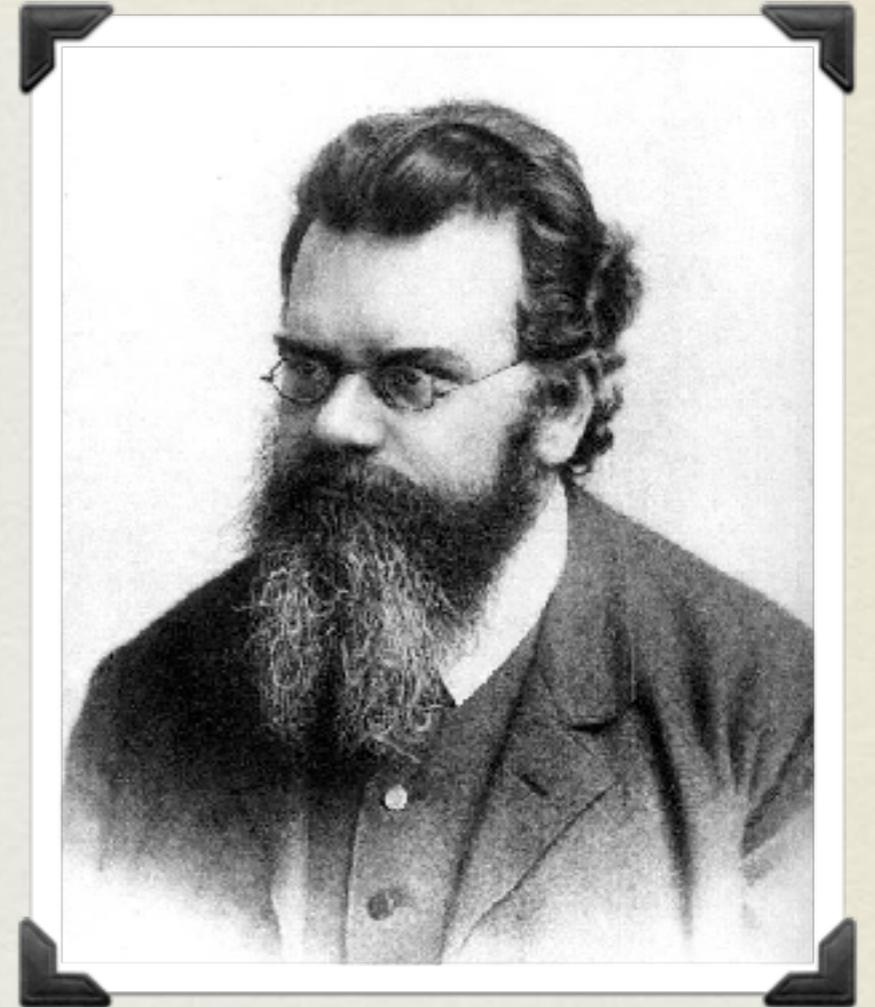
**Exo Type => A connaître par coeur**

# APPROCHE DOCUMENTAIRE

## INTERPRÉTATION STATISTIQUE DE L'ENTROPIE

### Objectifs :

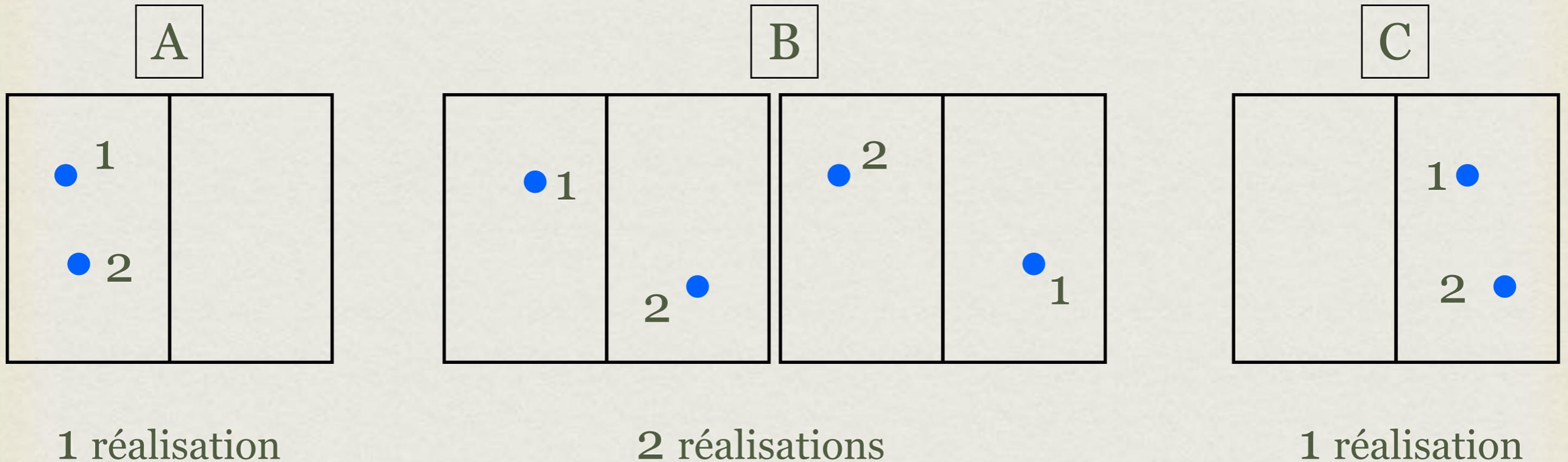
- Construire un modèle microscopique de l'entropie
  - On se limite à un cas simple : système de GP à 2 états
  - On va en déduire la formule générale pour S
- 
- Etude d'un système à deux états
  - Propriétés et définition de l'entropie
  - Troisième principe de la thermodynamique



Ludwig Boltzmann (1844-1906)

- 1 - Etude d'un système à deux états : (droite ou gauche)

α- Exemple avec 2 molécules



**Hypothèse :** tous les microétats sont équiprobables

- gauche et droite équiprobables
- Particules indépendantes

**Microétat :** une réalisation microscopique d'un état

Définition :

On appelle **nombre de complexion**  $\Omega$  :  
le nombre de microétats réalisant un état macroscopique.



$\Omega$  quantifie le désordre microscopique d'un état du système.

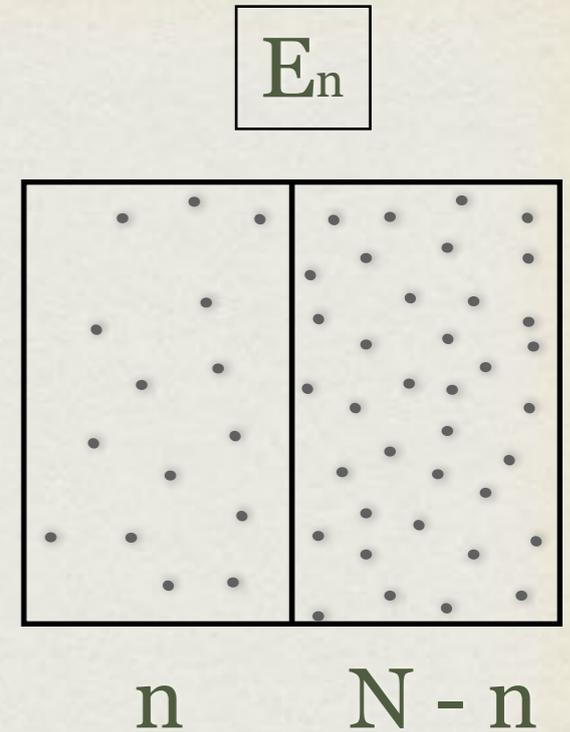
a - Calculer  $\Omega_A$ ,  $\Omega_B$ ,  $\Omega_C$  et en déduire les probabilités  $P_A$ ,  $P_B$ ,  $P_C$ ,  
de trouver le système dans l'état A, B ou C

b - Quel est l'état le plus probable ?

Faire le lien avec la définition de l'état d'équilibre vue en cours

## $\beta$ - Exemple avec $N$ molécules

On caractérise un état macroscopique  $E_n$ , par le nombre  $n$  de particules se trouvant à gauche :



- Calculer le nombre d'états macroscopiques  $E_n$  possibles ?
- Soit un état  $E_n$ , calculer le nombre de complexion  $\Omega_n$  [combinatoire]
- En déduire la probabilité de détecter un état macroscopiques  $E_n$ , sachant que l'on considère toutes les réalisations microscopiques équiprobables.
- Quel est l'état le plus probable ? [Utiliser le triangle de Pascal]  
Conclure à nouveau sur l'état macroscopique à l'équilibre

## 2 - Propriété et définition de l'entropie

- $\Omega$  quantifie le désordre microscopique d'un état du système.
- $\Omega$  maximum à l'équilibre

On envisage donc l'entropie comme une fonction simple du nombre de complexion :

$$S = f(\Omega) \quad \text{doit vérifier :} \quad \left[ \begin{array}{l} S \text{ est extensive} \\ S \text{ est maximum à l'équilibre} \end{array} \right.$$

- a - Expliquer à l'aide d'un schéma, que la fonction  $f(\Omega)$  doit être nécessairement strictement croissante.
- b - Soit  $\Sigma = \Sigma_1 \cup \Sigma_2$  avec  $\Omega(\Sigma_1)$  et  $\Omega(\Sigma_2)$  les nombres de complexion respectifs des sous-systèmes. En sachant que les réalisations microscopiques des deux sous-systèmes sont indépendantes : que vaut  $\Omega(\Sigma)$  ?

c - En déduire que la fonction entropie vérifie la propriété suivante :

$$f(ab) = f(a) + f(b)$$

Quelle «classe» de fonctions vérifie cette propriété simple ?

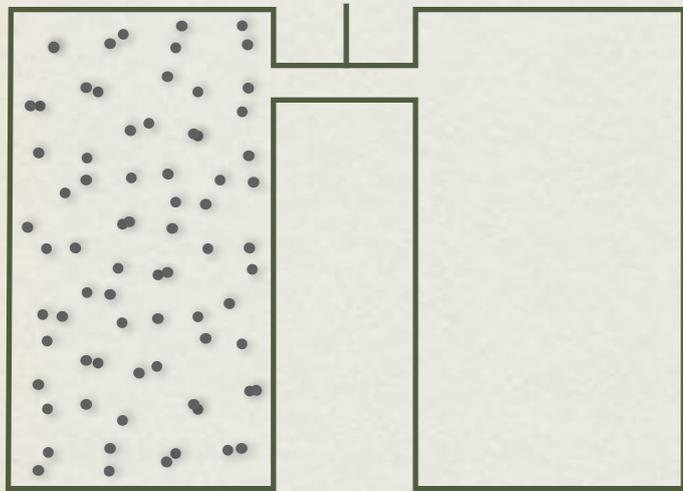
Quelle inconnue reste-t-il ?

Résumé des hypothèses du modèle :

- L'entropie est une fonction croissante du désordre microscopique.
- elle est maximale à l'équilibre
- elle est extensive

### 3 - Application à l'expérience de Joule - Gay Lussac :

Le facteur manquant peut-être déterminé en comparant le résultat théorique à n'importe quelle expérience. Reprenons donc l'expérience simple de Joule- Gay Lussac.



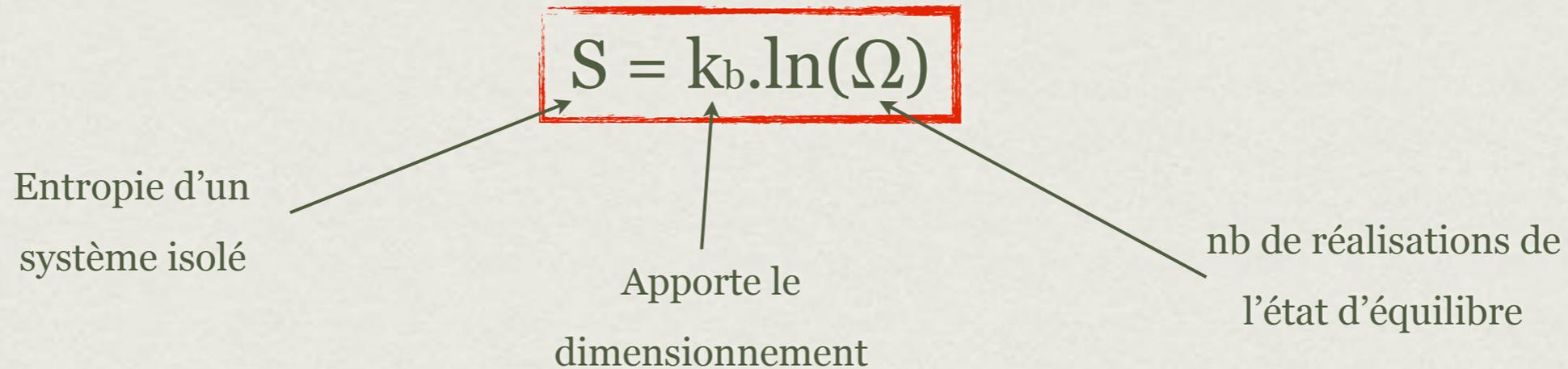
On sait que lors de cette détente :

$$\Delta S = nR \ln(2)$$

- Evaluer le nombre de complexion dans l'état initial (tous à gauche). En déduire  $S$ .
- On a montré qu'à l'équilibre  $n = N/2$ . Evaluer le nombre de complexion.
- Calculer et simplifier  $S$  à l'équilibre en utilisant la formule de Stirling dans la limite des grands nombres  $N \gg 1$  :

$$\ln(N!) \approx N \ln(N) - N$$

# Définition statistique de l'entropie :



## • 3 - Troisième principe de la thermodynamique

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T) = 0$$

(Principe de Nernst 1904)

Comme  $S = k_b \cdot \ln(\Omega) = 0 \Rightarrow \Omega = 1$

### Interprétation :

A  $T = 0$ , il n'y a plus de désordre, le système physique est dans un état figé.

$$S = k \cdot \log W$$



Exemple :

GP :  $v^* = \sqrt{\frac{3k_b T}{m}}$

A  $T = 0$   $v^* = 0$

Les particules sont immobiles

Hypothèses du modèle :

- L'entropie est une fonction croissante du désordre microscopique.
- elle est maximale à l'équilibre
- elle est extensive