

Chapitre 19 : Second principe de la thermodynamique


Soient deux corps en contact pouvant échanger de l'énergie sous forme de chaleur. Nous pouvons intuitivement avancer que les deux corps évoluent pour équilibrer leur température, mais le premier principe n'interdit pas de revenir en arrière, tant que l'énergie totale du système isolé est conservée. Le premier principe est un principe de conservation de l'énergie au sein d'un système isolé mais ne donne aucune information sur le « sens » d'évolution du système étudié. Pourtant un système isolé ne peut subir n'importe quelle transformation. Un système évoluera toujours d'un état hors équilibre vers un état d'équilibre et non l'inverse. Nous allons voir dans ce chapitre que la thermodynamique admet un deuxième principe, qui donne des informations sur le sens d'évolution d'une transformation.

Historiquement ce second principe a été introduit pour traduire la dissymétrie entre chaleur et travail, alors que le premier principe considère ces deux quantités comme parfaitement équivalentes. Boltzmann établira ensuite un lien entre une fonction d'état d'un système macroscopique et la structure microscopique du système, c'est le fondement de la physique statistique (1877).


Plan du cours

I Nécessité d'un deuxième principe	2	c) Transformation monotherme	5
I.1 Limitations du 1 ^{er} principe	2	d) Transformation cyclique	6
I.2 Transformation réversible/irréversible	2		
I.3 Causes d'irréversibilité	3	III Bilans d'entropie	6
I.4 Principe d'évolution	3	III.1 Méthode	6
II Second principe de la thermodynamique	4	III.2 Phases condensées	7
II.1 Énoncé	4	a) Entropie d'une phase condensée	7
II.2 Propriétés de l'entropie	4	b) Bilans d'entropie	7
II.3 Quelques transformations particulières	5	III.3 Gaz parfait	9
a) Système isolé	5	a) Entropie d'un gaz parfait	9
b) Transformation adiabatique réversible	5	b) Loi de Laplace	10
		c) Bilans d'entropie	10
		IV Interprétation microscopique de l'entropie	11

À savoir

Énoncer le second principe.	
Connaître les causes d'irréversibilité.	II.1
Connaître la loi de Laplace et ses conditions d'application.	I.3
	III.3

À savoir faire

Définir un système fermé et établir pour ce système un bilan entropique.	
Relier l'existence d'une entropie créée à une ou plusieurs causes physiques de l'irréversibilité.	TD1-6
Utiliser l'expression fournie de la fonction d'état entropie.	TD2,3,5
Exploiter l'extensivité de l'entropie.	TD1-6
	TD1,2

I Nécessité d'un deuxième principe

I.1 Limitations du 1^{er} principe : nécessité d'un principe d'évolution

Dans le chapitre 13 nous avons énoncé et utilisé le premier principe de la thermodynamique qui relie la variation d'énergie d'un système fermé au travail et au transfert thermique reçus par le système.

Retour sur la détente adiabatique dans le vide (= détente de Joule-Gay-Lussac) → chap.13

Un récipient aux parois athermanes est composé de deux parties communicant par un robinet. Initialement, seule la partie de gauche est occupée par un gaz, à la température T_0 , la partie droite étant vide. On ouvre le robinet et progressivement le gaz occupe l'ensemble du récipient. On attend que l'équilibre thermodynamique se fasse.



Le 1^{er} principe appliqué au système { gaz } à l'intérieur de la surface fermée coïncidant avec les parois intérieures du récipient, robinet ouvert donne $\Delta U = W + Q = 0$, donc $U_1 = U_2$.

Le premier principe n'interdit pas d'étudier la transformation $2 \rightarrow 1$ (le premier principe ne serait pas violé dans ce cas). Pourtant une fois dans l'état 2, il n'est pas possible de revenir dans l'état 1 sans utiliser un matériel supplémentaire (piston, compresseur) : la transformation $1 \rightarrow 2$ est irréversible.

⇒ Disposer seulement d'un principe de conservation de l'énergie ne suffit donc pas !



Remarque

D'autres exemples montrent que seul un sens d'évolution est observé tandis que le premier principe peut s'appliquer dans les deux sens indifféremment :

- la mise en contact de deux corps à des températures différentes
- la fonte de glaçons dans un verre d'eau



Loi fondamentale

Le rôle du deuxième principe est de déterminer si une transformation est possible ou impossible.

I.2 Transformation réversible/irréversible



Définition

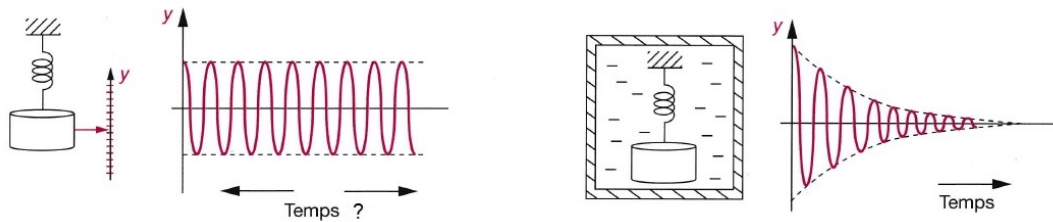
Transformation réversible : Une transformation est réversible s'il est possible de ramener exactement dans son état initial à la fois le système et le milieu extérieur, en repassant exactement par les mêmes états intermédiaires. Dans le cas contraire, la transformation est irréversible.

Pour être réversible, une transformation doit satisfaire 3 conditions :

- Elle est réalisée de manière infiniment lente.
- À chaque étape de la transformation, le système est à l'équilibre avec le milieu extérieur.
- Les phénomènes dissipatifs sont négligeables (voir I.3).

💡 Remarques

- Toute transformation réversible est quasistatique (= c'est une succession d'états d'équilibre infiniment proches) mais la réciproque n'est pas vraie.
- Une transformation réversible est infiniment lente → jamais réalisable en pratique !
- Une transformation réelle est irréversible, mais on peut vouloir tendre vers la réversibilité (→ machines thermiques au chapitre 21, pour lesquelles cela permettra d'atteindre un rendement maximal, mais c'est un idéal qui n'est pas atteignable).
- On définit aussi une transformation réversible comme « invariante par renversement du temps » : quand on voit la courbe d'évolution de la position d'un oscillateur harmonique, il est impossible de savoir dans quel sens s'écoule le temps, alors que pour celle d'un oscillateur amorti il n'y a aucune ambiguïté :



I.3 Causes d'irréversibilité

Une transformation réversible peut a priori s'effectuer dans le sens inverse, alors qu'une transformation irréversible a un seul sens d'évolution possible. Plusieurs causes sont à l'origine de l'irréversibilité des transformations thermodynamiques :

- **Les frottements** (solides ou fluides) : Par leur travail, ils entraînent une dissipation d'énergie thermique, qui conduit à la non-conservation de l'énergie mécanique du système d'où l'irréversibilité
- **Les phénomènes de diffusion** de particules (goutte d'encre dans l'eau) ou thermique (corps chaud en contact avec un corps froid). Cela correspond à un déséquilibre au sein du système (concentration, pression, température, etc.).
- **Les réactions chimiques** (sens d'évolution spontané du système)
- **Le passage d'un courant électrique** à travers une résistance

I.4 Principe d'évolution

♥ Définition

Entropie : Pour tout système thermodynamique, on définit une fonction d'état extensive, appelée entropie et notée S , telle que l'évolution d'un système **isolé** s'accompagne d'une augmentation d'entropie :

$$S_{\text{finale}} \geq S_{\text{initiale}}$$

- En présence de sources d'irréversibilité : $S_{\text{finale}} > S_{\text{initiale}}$.
- Pour une transformation entièrement réversible : $S_{\text{finale}} = S_{\text{initiale}}$.

Conséquence : Contrairement à l'énergie, **l'entropie n'est pas une grandeur conservative.**

II Second principe de la thermodynamique

II.1 Énoncé



Second principe de la thermodynamique

- À tout système thermodynamique est associée une **fonction d'état extensive**, notée S , et appelée **entropie**.
- Pour un **système fermé** qui subit une transformation entre deux états d'équilibre thermodynamique :

$$\Delta S = S_{\text{éch}} + S_{\text{créée}}$$

- $S_{\text{éch}}$ = **entropie échangée** reçue algébriquement par le système.
Lorsque le système est en contact avec des thermostats différents de températures constantes T_i , elle est définie par :

$$S_{\text{éch}} = \sum_i \frac{Q_i}{T_i}$$

T_i = température constante de surface du système en contact avec le thermostat i

Q_i = transfert thermique reçu par le système en contact avec le thermostat i (à la température T_i constante)

- $S_{\text{créée}}$ = **entropie créée**, qui est nécessairement positive ou nulle :
 - $S_{\text{créée}} > 0$ pour une transformation réelle irréversible ;
 - $S_{\text{créée}} = 0$ pour une transformation réversible ;
 - Si $S_{\text{créée}} < 0$ la transformation envisagée est en réalité impossible.

S , $S_{\text{créée}}$ et $S_{\text{éch}}$ s'expriment en Joule par Kelvin ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$).



Remarques

- L'entropie échangée $S_{\text{éch}}$ est due aux transferts thermiques, elle peut être positive, nulle ou négative selon les cas.
- Au cours une transformation élémentaire en contact avec un milieu extérieur à la température T_e : $\delta S_{\text{éch}} = \frac{\delta Q}{T_e}$.
- Au cours d'une transformation d'un état initial (A) à un état final (B) : $S_{\text{éch}} = \int_A^B \frac{\delta Q}{T_e}$
- On peut donc écrire le second principe sous la forme « utile » : $\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T_e} + S_{\text{créée}}$
(ou pour une transformation élémentaire : $dS = \frac{\delta Q}{T_e} + \delta S_{\text{créée}}$)
- Il n'y a aucune formule pour calculer directement l'entropie créée $S_{\text{créée}}$, il faut la déduire des calculs de ΔS et $S_{\text{éch}}$: $S_{\text{créée}} = \Delta S - S_{\text{éch}}$.

II.2 Propriétés de l'entropie

- L'entropie est une **fonction d'état** :
 - À l'équilibre thermodynamique, l'entropie dépend des variables d'état T , P , V , $n \dots$ du système thermodynamique : si on connaît leurs valeurs alors on peut en déduire la valeur de S .
 - La variation de l'entropie entre un état initial et un état final, notée $\Delta S = S_f - S_i$, ne dépend pas du chemin suivi (= de la transformation subie) entre ces deux états : ΔS ne dépend que de l'état initial et de l'état final.

• L'entropie est **extensive** et **additive** :

- S est proportionnelle à n .
- Soient deux systèmes disjoints Σ_1 et Σ_2 d'entropies respectives $S(\Sigma_1)$ et $S(\Sigma_2)$. L'entropie du système correspondant à la réunion des systèmes Σ_1 et Σ_2 vaut : $S(\Sigma_1 \cup \Sigma_2) = S(\Sigma_1) + S(\Sigma_2)$



Remarques

- On note ΔS , car c'est la **variation de l'entropie** entre l'état initial et l'état final : $\Delta S = S_f - S_i$. ΔS ne dépend que de l'état initial et de l'état final.
- On note $S_{\text{éch}}$ et $S_{\text{créée}}$ (sans rien devant : $\emptyset S_{\text{éch}}$ et $\emptyset S_{\text{créée}}$) car $S_{\text{éch}}$ et $S_{\text{créée}}$ ne sont pas la variation d'une quelconque grandeur, ce sont des quantités d'entropie échangée et créée au cours de la transformation, elles dépendent de la nature de la transformation suivie pour aller de l'état initial vers l'état final.

II.3 Quelques transformations particulières

a) Système isolé

Comme énoncé au I.4, pour un système isolé, l'entropie échangée est nulle et le deuxième principe s'écrit alors $\Delta S = S_{\text{créée}} \geq 0$.



Propriété

L'entropie d'un système **isolé** augmente nécessairement, et atteint sa valeur maximale à l'équilibre thermodynamique final.

b) Transformation adiabatique réversible

Au cours d'une transformation adiabatique réversible, le système ne reçoit aucun transfert thermique, donc $S_{\text{éch}} = 0$ et la transformation est réversible donc $S_{\text{créée}} = 0$. Le deuxième principe donne $\Delta S = 0$.



Propriété

Au cours d'une transformation adiabatique réversible, l'entropie du système se conserve, on parle alors de transformation isentropique.



Erreur à ne pas commettre :

- adiabatique réversible \Rightarrow isentropique
- MAIS isentropique \nRightarrow adiabatique réversible (ΔS peut être nul avec $S_{\text{éch}} = -S_{\text{créée}} \neq 0$)

c) Transformation monotherme

Dans le cas d'une transformation monotherme, le milieu extérieur est un thermostat (capable d'échanger du transfert thermique sans que sa température ne change) de température $T_e = \text{cste}$. Par contre, on ne peut rien dire de la température du système pendant la transformation.



Propriété

Au cours d'une transformation monotherme : $S_{\text{éch}} = \frac{Q}{T_{\text{thermostat}}}$

où Q = transfert thermique reçu par le système au cours de la transformation monotherme

Exemple : on peut considérer qu'une tasse de café laissée dans la cuisine est en contact avec un thermostat, car la température de la cuisine n'est pas modifiée par la présence du café (sauf si vous avez une très très petite cuisine...).

d) Transformation cyclique

♥ Propriété

Au cours d'une transformation cyclique, l'état initial et l'état final sont identiques, alors la variation de l'entropie est nulle sur un cycle.



Remarque

Les variations de toutes les fonctions d'état sont nulles sur un cycle (le système revenant à son état initial).

III Bilans d'entropie

III.1 Méthode

★ Méthode : comment réaliser un bilan d'entropie ?

- ① Définir le **système fermé** étudié en précisant la surface fermée de contrôle.
- ② Expliciter les états d'équilibre initial et final de la transformation étudiée, en listant les paramètres connus pour les deux états, et préciser également la nature particulière de la transformation (adiabatique, isotherme, etc.) :

$$\begin{array}{ccc}
 \text{EI} & \xrightarrow{\quad\quad\quad} & \text{EF} \\
 T_I = & & T_F = \\
 P_I = & & P_F = \\
 V_I = & & V_F =
 \end{array}$$

Si besoin, découper le système en sous-systèmes.

- ③ Calculer la **variation d'entropie** du système $\Delta S = S_F - S_I$ en utilisant l'expression de l'entropie adaptée au système étudié (\rightarrow III.1 et III.2).
Dans le cas où le système est composé de plusieurs sous-systèmes, calculer la variation d'entropie pour chaque sous-système (S étant extensive).

- ④ Calculer l'**entropie échangée** reçue par le système.

- Si la transformation est adiabatique (le système est calorifugé), alors $S_{\text{éch}} = 0$

- Sinon avec la relation $S_{\text{éch}} = \sum_i \frac{Q_i}{T_i}$.

(les transferts thermiques entre le système et l'extérieur se calculent avec le premier principe de la thermodynamique.)



L'entropie échangée dépend du chemin suivi.

- ⑤ Écrire le 2^e principe entre l'EI et l'EF pour déduire l'**entropie créée** : $S_{\text{créée}} = \Delta S - S_{\text{éch}}$

- ⑥ Interpréter :

- Si $S_{\text{créée}} > 0$, alors la transformation est irréversible (réelle) \Rightarrow trouver les causes !
- Si $S_{\text{créée}} = 0$, alors la transformation est réversible
- si $S_{\text{créée}} < 0$, alors la transformation est impossible

III.2 Phases condensées

a) Entropie d'une phase condensée



Formules

Entropie molaire d'une phase condensée :

$$S_m(T) = C_m \ln \left(\frac{T}{T_{\text{ref}}} \right) + S_{m,\text{ref}}$$

avec C_m = capacité thermique molaire, supposée constante (indépendante de la température)

Entropie massique d'une phase condensée :

$$s(T) = c \ln \left(\frac{T}{T_{\text{ref}}} \right) + s_{\text{ref}}$$

avec c = capacité thermique massique, supposée constante (indépendante de la température)

⇒ **Variation d'entropie :** La variation d'entropie d'un système composé d'une phase condensée (liquide ou solide, supposée incompressible) entre deux états de températures T_A et T_B s'écrit :

$$\Delta S = S(T_B) - S(T_A) = n C_m \ln \frac{T_B}{T_A} \quad \text{ou avec l'entropie massique} \quad \Delta S = m c \ln \frac{T_B}{T_A}$$

avec les températures exprimées en kelvin



Remarques

- Ces expressions ne sont pas à connaître (elles seront fournies), mais il faut savoir les exploiter.
- La constante T_{ref} est introduite afin d'adimensionner l'argument du « ln », elle ne correspond à rien de particulier, et disparaît au cours des bilans d'entropie.
- L'entropie étant définie par une variation, elle est définie à une constante additive près.

b) Bilans d'entropie



Exercice de cours (A) : Caillou jeté dans un lac

On jette un caillou (solide, de masse $m_1 = 75$ g, capacité thermique massique $c_1 = 800 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$, situé initialement sur le sable chaud, à $T_{\text{lac}} = 57^\circ\text{C}$) dans un lac (froid, de température $T_0 = 17^\circ\text{C}$).

- Q1. Quel sera l'état final pour le caillou ? Que peut-on dire du système que constitue le lac ?
- Q2. Calculer la variation d'entropie, l'entropie échangée et l'entropie créée pour le système {caillou}.
- Q3. Quelle est l'origine de cette irréversibilité ?

 **Exercice de cours (B) : Café abandonné dans la cuisine**

On considère une tasse de café de température initiale $T_1 = 70^\circ\text{C}$ de volume 10 cL placée dans une cuisine dont la température est $T_2 = 20^\circ\text{C}$.

- Q1. Quel est le système étudié ? Quelle est la nature de la transformation ?
- Q2. Réaliser le bilan d'entropie : exprimer et calculer ΔS , $S_{\text{éch}}$ (le premier principe sera nécessaire), $S_{\text{créée}}$. Commenter le signe de $S_{\text{créée}}$

III.3 Gaz parfait

a) Entropie d'un gaz parfait



Formule

Entropie molaire d'un gaz parfait :

— En fonction des variables T et V :
$$S_m(T, V) = \underbrace{\frac{R}{\gamma - 1}}_{=C_{V,m}} \ln \left(\frac{T}{T_{\text{ref}}} \right) + R \ln \left(\frac{V}{V_{\text{ref}}} \right) + S_{m,\text{ref}}$$

— En fonction des variables T et P :
$$S_m(T, P) = \underbrace{\frac{R\gamma}{\gamma - 1}}_{=C_{P,m}} \ln \left(\frac{T}{T_{\text{ref}}} \right) - R \ln \left(\frac{P}{P_{\text{ref}}} \right) + S_{m,\text{ref}}$$

— En fonction des variables P et V :
$$S_m(P, V) = \underbrace{\frac{R}{\gamma - 1}}_{=C_{V,m}} \ln \left(\frac{P}{P_{\text{ref}}} \right) + \frac{R\gamma}{\gamma - 1} \ln \left(\frac{V}{V_{\text{ref}}} \right) + S_{m,\text{ref}}$$

avec $C_{V,m}$ et $C_{P,m}$ = capacités thermiques molaires à volume constant et à pression constante (supposées constantes, indépendantes de la température)

Entropie massique d'un gaz parfait :

— En fonction des variables T et V :
$$s(T, V) = \underbrace{\frac{R}{M(\gamma - 1)}}_{=c_V} \ln \left(\frac{T}{T_{\text{ref}}} \right) + \frac{R}{M} \ln \left(\frac{V}{V_{\text{ref}}} \right) + s_{\text{ref}}$$

— En fonction des variables T et P :
$$s(T, P) = \underbrace{\frac{R\gamma}{M(\gamma - 1)}}_{=c_P} \ln \left(\frac{T}{T_{\text{ref}}} \right) - \frac{R}{M} \ln \left(\frac{P}{P_{\text{ref}}} \right) + s_{\text{ref}}$$

— En fonction des variables P et V :
$$s(P, V) = \underbrace{\frac{R}{M(\gamma - 1)}}_{=c_V} \ln \left(\frac{P}{P_{\text{ref}}} \right) + \frac{R\gamma}{M(\gamma - 1)} \ln \left(\frac{V}{V_{\text{ref}}} \right) + s_{\text{ref}}$$

avec c_V et c_P = capacités thermiques massiques à volume constant et à pression constante (supposées constantes, indépendantes de la température)

⇒ **Variation d'entropie :** La variation d'entropie d'un système composé de gaz parfait entre un état initial A et un état final B s'écrit :

$$\Delta S = S(T_B, V_B) - S(T_A, V_A) = n C_{V,m} \ln \frac{T_B}{T_A} + n R \ln \frac{V_B}{V_A} \quad \text{en coordonnées } (T, V)$$

$$\Delta S = S(T_B, P_B) - S(T_A, P_A) = n C_{P,m} \ln \frac{T_B}{T_A} - n R \ln \frac{P_B}{P_A} \quad \text{en coordonnées } (T, P)$$

$$\Delta S = S(P_B, V_B) - S(P_A, V_A) = n C_{V,m} \ln \frac{P_B}{P_A} + \frac{n R\gamma}{\gamma - 1} \ln \frac{V_B}{V_A} \quad \text{en coordonnées } (P, V)$$



Remarques

- Les formules ci-dessus ne sont pas à connaître (elles seront fournies), mais il faut savoir les utiliser.
- L'entropie étant définie par une variation, elle est définie à une constante additive près.

- Les constantes P_{ref} , T_{ref} , V_{ref} sont introduites afin d'adimensionner les arguments des « ln », elles ne correspondent à rien de particulier, et disparaissent au cours des bilans d'entropie.
- L'entropie augmente quand la température et/ou le volume augmentent : si la température augmente l'agitation thermique augmente, donc le désordre moléculaire également ; si le volume augmente le volume disponible à chaque particule augmente et le désordre moléculaire également. En revanche on ne peut rien dire sur l'effet de la pression sur l'entropie : lorsque la pression augmente à température constante l'entropie diminue, tandis que si la pression augmente à volume constant l'entropie augmente.

b) Loi de Laplace



Formule

Loi de Laplace : Les variables d'état T , P , V

- d'un **système fermé** constitué d'un **gaz parfait**, de coefficient γ constant,
- subissant une transformation **adiabatique réversible** ou **isentropique**,
- n'échangeant uniquement du travail des forces de pression (pas d'autres travaux),

sont reliées par la **loi de Laplace** :

$$P \times V^\gamma = \text{constante}$$

$$T \times V^{\gamma-1} = \text{constante}'$$

$$T^\gamma \times P^{1-\gamma} = \text{constante}''$$



Méthode : Utilisation de la loi de Laplace

- Il faut impérativement vérifier que les hypothèses sont respectées avant d'appliquer la loi de Laplace.
- En pratique dans les exercices, il n'est pas nécessaire de calculer la valeur des constantes, ces relations s'utilisent en écrivant $P_i V_i^\gamma = P_f V_f^\gamma$ (de même pour les deux autres).
- Conseil : il est plus simple de ne retenir qu'une seule formulation de la loi de Laplace, et de retrouver les autres à l'aide de la loi des gaz parfaits.

c) Bilans d'entropie



Exercice de cours © : Cycle moteur

Une masse constante de gaz parfait diatomique de coefficient isentropique $\gamma = \frac{7}{5}$ parcourt le cycle :

- Le gaz initialement dans l'état d'équilibre thermodynamique A caractérisé par une pression $P_A = 1,0$ bar, une température $T_A = 144,4$ K et un volume $V_A = 4,14 \times 10^{-4}$ m³ subit une compression adiabatique réversible (donc isentropique) qui l'amène à la température $T_B = 278,8$ K.
- Le gaz est ensuite mis en contact avec un thermostat de température T_B et subit une détente isotherme réversible qui ramène son volume à sa valeur initiale V_A .
- Le gaz dans l'état d'équilibre C est alors mis en contact avec un thermostat à la température T_A tandis que son volume est maintenu constant à la valeur V_A .

- Q1. Représenter le cycle dans le diagramme (P, V) .
- Q2. Exprimer puis calculer P_B , V_B et P_C .
- Q3. Déterminer les variations d'entropie sur chaque transformation.
- Q4. Déterminer les entropies échangées sur chaque transformation.
- Q5. Déterminer les entropies créées sur chaque transformation. Commenter.

IV Interprétation microscopique de l'entropie

L'entropie mesure le « désordre » du système, ou plutôt le « manque d'information » sur le système : si l'entropie augmente, c'est qu'on « perd des informations » sur le système (ses particules sont plus désordonnées).

Quelques liens pour aller plus loin :

[Entropy Explained, With Sheep](#)

[C'est quoi l'entropie?](#)

[Entropie, information, un concept protéiforme](#)