Thermodynamique | Chapitre 4 | Cours

θ4 · Deuxième principe de la thermodynamique

Lorsque l'on met une source chaude en contact avec une source froide, nous avons admis que le transfert thermique était nécessairement dirigé du corps chaud vers le corps froid. Lors de l'évaporation nous avons également admis que le transfert thermique était du milieu extérieur vers le système.

Le premier principe n'impose rien de tout cela, il s'agissait simplement « de bon sens », qui relève l'existence d'un principe physique sous-jacent qui dicte le sens des transferts thermiques au cours d'une transformation.

I - Entropie

I.1 - Limites du premier principe

Le premier principe est un principe de conservation de l'énergie, mais il ne permet pas de prédire le sens d'évolution où l'état final. En particulier, certaines transformations ne peuvent pas s'effectuer.

Exemples :

- Une goutte d'encre tombée dans un verre d'eau se diffuse dans toute l'eau, jamais elle ne se reconcentre en un point.
- Deux corps à températures différentes, isolés de l'extérieur, tendent toujours vers la même température.
- Expérience de Joule-Gay-Lussac : le gaz ne reste pas spontanément confiné dans un compartiment.

Définition :

Une transformation **réversible** est une transformation susceptible d'être inversée, en permettant au système de retrouver son état initial en repassant par tous les états intermédiaires antérieurs. Sinon, elle est dite **irréversibles**.

Le premier principe ne distingue pas les transformations réversibles et irréversibles.

I.2 - Désordre statistique

a) Exemple

Ludwig Boltzmann, qui a passé la majorité de sa vie à étudier la physique statistique, s'est suicidé en 1906. Paul Ehrenfest, qui a poursuivi ses travaux, s'est également suicidé en 1933. Maintenant, c'est à votre tour d'étudier la physique statistique.

Définitions :

Un **micro-état** est la spécification détaillée d'une configuration microscopique d'un système. Un **macro-état** est la spécification détaillée de ses propriétés macroscopiques

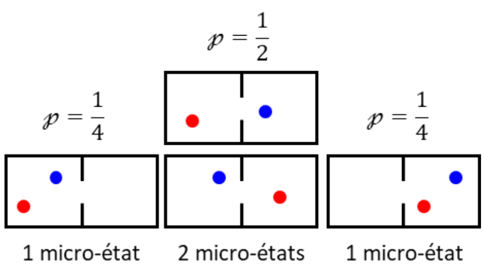
On note Ω le nombre de micro-états qui engendre le même macro-état.

Postulat fondamental de la physique statistique : Tous les micro-états ont la même probabilité de se réaliser.

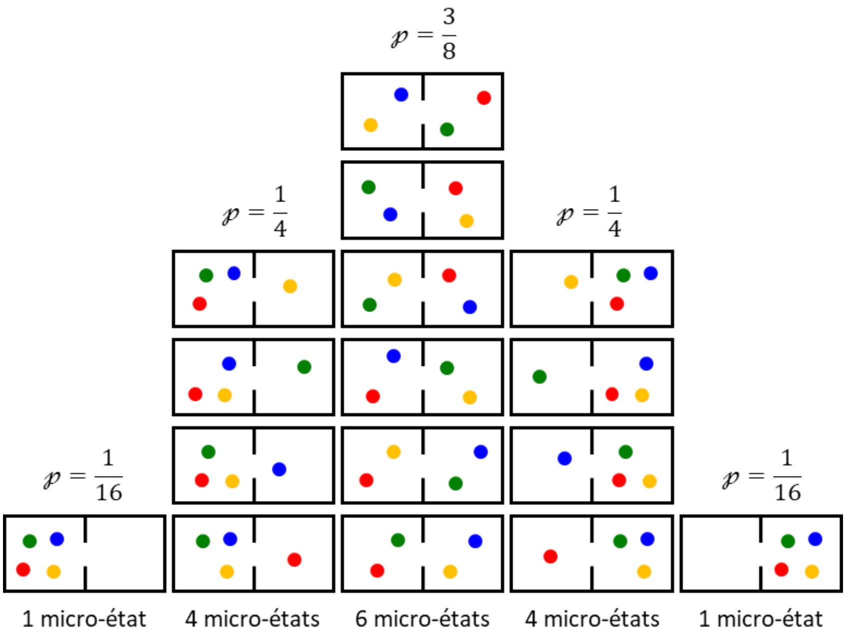
Conséquence : La macro-état le plus probable est celui qui a le plus grand nombre de micro-états (le plus grand Ω).

Application :

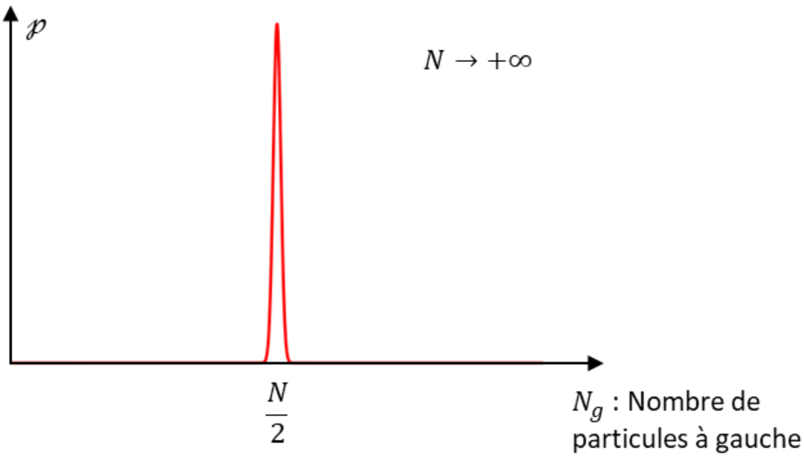
Soit une enceinte avec deux compartiments communiquant, qui contient un gaz formé de 2 particules. Il y a 3 macro-états possibles. Le macro-état avec une probabilité de 1/2 a plus de chance d'être observé en pratique.



On recommence avec 4 particules.



On recommence avec $N = \mathcal{N}_A = 6{,}02 \cdot 10^{23}$ particules.



Conclusion :

Plus N augmente, plus la probabilité d'obtenir un macro-état correspondant à une forte inhomogénéité entre les deux compartiments tend vers 0.

Les macro-états les plus probables sont donc ceux avec le plus grand désordre statistique (« particules mélangées le plus possibles »).

b) Formule de Boltzmann

Définition :

On appelle **entropie** d'un macro état, notée S, une fonction d'état extensive et additive, définie par :

$$\boxed{S = k_B \ln(\Omega)}$$

Interprétation physique :

- Macro-état peu probable $\Rightarrow \Omega$ petit $\Rightarrow S$ petit. C'est un état avec peu de désordre statistique / sur lequel on possède beaucoup d'information (ex : on sait que jaune et rouge sont dans le même compartiment…)
- Macro-état très probable $\Rightarrow \Omega$ grand $\Rightarrow S$ grand. C'est un état avec beaucoup de désordre statistique / sur lequel on possède peu d'information (ex : on a aucune idée si rouge et jaune sont ensemble ou non…)

Conclusion :

L'entropie est une **mesure du désordre statistique** (ou **du manque d'informations**). Plus le désordre augmente, plus S est grand.

I.3 - Expression de l'entropie

Formules admises et à ne pas apprendre (redonnées à chaque fois).

- Pour un GP : $\mathrm{S} = \mathrm{S}_0 + \mathrm{C_V}\,(\ln(\mathrm{P}) + \gamma \ln(\mathrm{V}))$
- Pour une PCII : $\mathrm{S} = \mathrm{S}_0 + \mathrm{C}\ln(\mathrm{T})$

Avec S_0 une constante.

II - Deuxième principe

II.1 - Énoncé

Il existe une fonction S, appelée entropie, qui est une fonction d'état extensive et additive. Au cours d'une transformation d'un **système fermé**, la variation d'entropie du système vaut :

$$\boxed{\Delta S = S_c + S_e} \quad ou \quad \boxed{dS = \delta S_c + \delta S_e}$$

Avec :

- L'**entropie échangée** $\boxed{S_e = \frac{Q}{T_{ext}}}$

Si au cours de la transformation le système est en contact avec plusieurs thermostats, alors : $\boxed{S_e = \sum \frac{Q_i}{T_i}}$

- L'**entropie créée** $\boxed{\mathrm{S_c} \geq 0}$ toujours positive. En particulier, $\mathrm{S_c} = 0$ pour une transformation réversible et $\mathrm{S_c} > 0$ pour une transformation irréversible.

Remarques :

- S est une fonction d'état, donc ΔS ne dépend pas du chemin suivi.
- S_e et S_c dépendent du chemin suivi, donc on note δS_e et δS_c les quantité infinitésimales.

II.2 - Conséquences

a) Sources d'irréversibilité

Si à l'issu d'un calcul on trouve $S_c > 0$, on peut nous demander d'identifier l'origine physique de cette irréversibilité.
Exemples :

- Inhomogénéités (T, P, n)
- Phénomènes dissipatifs : frottements…
- Propriétés différentes de celles du thermostat : transformation de $T_i \rightarrow T_0$ au contact d'un thermostat à T_0.

b) Système isolé

Soit un **système isolé**. On a donc : $Q = 0 \Rightarrow S_e = 0$. On en déduit : $\Delta S = S_c \geq 0$
Propriété : L'entropie d'un système isolé ne peut qu'augmenter.

II.3 - Loi de Laplace

a) Énoncé

Loi de Laplace : Soit une transformation **adiabatique réversible** d'un **gaz parfait**. Alors, au cours de la transformation :

$$\boxed{\mathrm{PV}^\gamma = \mathrm{cte}} \qquad \mathrm{TV}^{\gamma-1} = \mathrm{cte} \qquad \mathrm{T}^\gamma \mathrm{P}^{1-\gamma} = \mathrm{cte}$$

Démonstration :
Transformation adiabatique ($Q = 0 \Rightarrow S_e = 0$) et réversible ($S_c = 0$) $\Rightarrow$ donc **isentropique** $\Delta S = 0$.
Ainsi :

$$S = cte = \mathrm{S}_0 + \mathrm{C_V}\,(\ln(\mathrm{P}) + \gamma\ln(\mathrm{V})) = \mathrm{S}_0 + \mathrm{C_V}\ln(PV^\gamma) \quad \Rightarrow \quad \boxed{PV^\gamma = cte}$$

Avec l'équation d'état des GP :

$$PV^\gamma = cte \quad \Rightarrow \quad \frac{nRT}{V} V^\gamma = cte \quad \Rightarrow \quad \boxed{\mathrm{TV}^{\gamma-1} = \mathrm{cte}}$$

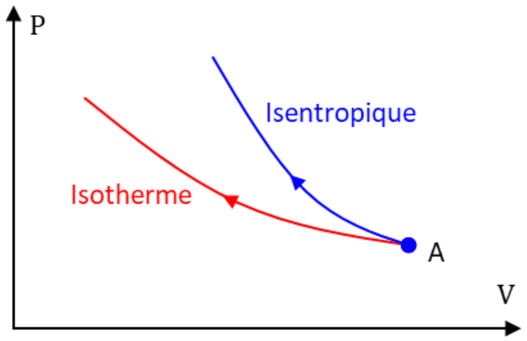
$$\Rightarrow \quad P\left(\frac{nRT}{P}\right)^\gamma = cte \quad \Rightarrow \quad \boxed{\mathrm{T}^\gamma \mathrm{P}^{1-\gamma} = \mathrm{cte}}$$

b) Diagramme de Clapeyron

Rappel : une isotherme dans un diagramme de Clapeyron est une branche d'hyperbole : $P \propto \frac{1}{V}$

Pour transformation adiabatique réversible, on a : $P \propto \frac{1}{V^\gamma}$

Or $\gamma > 1$, donc la pente est plus importante que dans le cas d'une isotherme.



II.4 - Entropie de changement d'état

Propriété :

On appelle **entropie de changement d'état** d'un corps pur la variation d'enthalpie de la réaction :

Corps pur $_{(1)}$ → Corps pur $_{(2)}$

Elle vaut : $\boxed{\Delta S_{1\to2} = \frac{\Delta H_{1\to2}}{T}} \quad \Rightarrow \quad \boxed{\Delta s_{1\to2} = \frac{\Delta h_{1\to2}}{T}}$

Interprétation physique :

Lorsque l'on passe d'un état plus ordonné à un état moins ordonné ($S \to L \to G$), l'entropie du système augmente.

On a bien : Δh_{fus}, Δh_{vap} et $\Delta h_{sub} > 0$, donc : Δs_{fus}, Δs_{vap} et $\Delta s_{sub} > 0$.

III - Applications

III.1 - Transformations usuelles

III.2 - Compressions d'un gaz parfait

III.3 - Détente de Joule-Gay-Lussac

III.4 - Mélange de gaz parfaits

III.5 - Vaporisation d'une masse d'eau