

Leçon de Physique T3

Second principe de la thermodynamique. Évolutions réversibles et irréversibles. Entropie S , entropie créée, entropie échangée. Exemples.

Matthieu Guerquin-Kern

Le 26 mai 2007

Niveau : **CPGE PTSI**

Pré-requis :

- Gaz parfaits
- Premier principe
- Lois de Joule
- Notions sur les fonctions d'état

Table des matières

1 Nécessité d'un nouveau principe	1
1.1 Mise en évidence	1
1.1.1 Détente de Joule-Gay-Lussac	1
1.1.2 Mise en contact thermique de deux gaz parfaits à des températures différentes	1
1.2 Insuffisance du premier principe	1
2 Réversibilité et irréversibilité	2
2.1 Importance du sens d'écoulement du temps	2
2.2 Causes d'irréversibilité	2
2.3 L'évolution réversible	2
3 Le deuxième principe de la thermodynamique	2
3.1 Énoncé(s) du second principe	2
3.2 Conséquences immédiates	2
3.3 Calcul d'une variation d'entropie	2
4 Exemples d'application du second principe	3
4.1 Détente de Joule-Gay-Lussac	3
4.2 Mise en contact thermique de deux gaz parfaits à des températures différentes	3

1 Nécessité d'un nouveau principe

Le second principe ne suffit pas à décrire l'évolution d'un système thermodynamique.

1.1 Mise en évidence

Les deux exemples ci-dessous sont présentés pour illustrer des aspects de ce manque.

1.1.1 Détente de Joule-Gay-Lussac

Considérons un gaz parfait (GP) à l'état initial d'équilibre (P_0, T_0, V_0) dans une enceinte aux parois calorifugées et indéformables. Il est séparé d'un volume V_0 de vide par une

paroi maintenue jusqu'au début de la transformation. Cette paroi est brusquement débloquée, mettant ainsi un volume $2V_0$ à la disposition du gaz. Nous savons, en exploitant le premier principe de la thermodynamique, que cette transformation se fait à énergie interne constante : $\Delta U = 0$. L'état final d'équilibre est $(P_0/2, T_0, 2V_0)$. Rien n'interdit d'imaginer la transformation inverse : les molécules du gaz qui occupent le volume $2V_0$ se regroupent spontanément dans le volume V_0 . Tout ce que le premier principe apporte sur cette transformation est qu'elle se ferait à énergie interne constante. Il ne l'interdit pas. Or, on observe jamais ce type de phénomène dans la nature. Il manque un principe qui empêche la réversibilité de la détente de Joule-Gay-Lussac.

1.1.2 Mise en contact thermique de deux gaz parfaits à des températures différentes

Considérons un gaz parfait dans une enceinte aux parois calorifugées et indéformables. Imaginons qu'il soit séparé en deux parties de volume égal, séparées par une paroi indéformable qui permet les échanges de chaleur à partir du début de la transformation. Le gaz est à des températures différentes dans chacune des parties 1 et 2. On fixe $T_2 > T_1$.

Appliquons le premier principe aux deux parties réunies : $\Delta U = 0$, du fait des propriétés de l'enceinte. Or $\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = W_1 + Q_1 + W_2 + Q_2$, avec $W_1 = W_2 = 0$ car la paroi de séparation est indéformable. On a donc finalement : $Q_2 = -Q_1$.

Ainsi, *a priori*, on pourrait aussi bien avoir $Q_2 > 0$, ce qui revient à avoir un transfert de la source froide vers la source chaude, que $Q_1 > 0$ qui correspond à une transformation plus intuitivement plausible (transfert de chaleur du froid vers le chaud).

Remarque : si l'on impose $Q_1 > 0$, on montre alors que le système évolue vers un état d'équilibre où on a la même température $T_f = (T_1 + T_2)/2$ pour les deux parties.

1.2 Insuffisance du premier principe

Le premier principe de la thermodynamique montre ici ses limites. Il permet juste de conclure sur les échanges d'énergie lors d'une transformation. Il ne permet pas de déterminer si la transformation est réalisable ou non.

2 Réversibilité et irréversibilité

2.1 Importance du sens d'écoulement du temps

Si on reprend les deux exemples précédents à l'état final de la transformation et que l'on inverse le sens du temps, on va assister à la transformation inverse : le passage du volume $2V_0$ au volume V_0 , ou bien le passage de la température uniforme T_f pour à la répartition en deux parties de températures T_1 et T_2 . Cependant, ces transformations inverses ne sont jamais observées dans la nature. Cela est dû à un caractère irréversible des transformations directes. Ce caractère irréversible impose au temps son sens unique.

2.2 Causes d'irréversibilité

- *La non-homogénéité* (de température, de concentration).

L'expérience montre qu'un système a toujours tendance à évoluer vers un état plus homogène. Par contre, on observe jamais d'évolution spontanées dans le sens de l'augmentation des inhomogénéités.

Exemples : diffusion d'un parfum, homogénéisation de la température d'une pièce... (Le parfum ne retourne pas dans le flacon et la chaleur ne retourne pas vers le radiateur.)

- *Les phénomènes dissipatifs*

Ces phénomènes dépendent de la vitesse de la transformation. Ainsi, si on inverse le temps, la vitesse aussi va être inversée et donc, les puissances dissipatives vont rester de même signe. D'où, l'impossibilité de retourner (du point de vue énergétique) à l'état initial.

Exemples de phénomènes dissipatifs : frottements, effet Joule...

- *Les réactions chimiques*

2.3 L'évolution réversible

Etant donné, ce qui précède, on est en droit de se demander s'il existe dans la nature des évolutions qui soient réversibles. A proprement parler, ce n'est pas le cas. Cependant, on peut imaginer des expériences tendant vers la réversibilité. L'idée est qu'en chaque point de la transformation, le système soit en équilibre thermodynamique. Exemple : Faire passer, de manière réversible, un corps de la température T_1 à la température T_2 . Au lieu de mettre directement le corps en contact thermique avec un thermostat à la température T_2 , ce qui rendrait, du fait du déséquilibre thermique, la transformation irréversible, on va décomposer cette opération en une série d'opérations infinitésimales. On va mettre le corps en contact avec une infinité de thermostats dont les températures s'échelonnent graduellement de la température T_1 à la température T_2 . Cette fois la transformation est bien réversible car rien n'empêche de réaliser l'opération inverse pour retourner à l'état initial. Remarque : on voit que le fait de devoir être à l'équilibre thermodynamique en chaque point de la transformation, va rendre l'évolution infiniment lente. C'est pourquoi on parle de transformation *quasi-statique*.

On considérera l'équivalence entre transformation réversible et transformation quasi-statique sans frottements.

3 Le deuxième principe de la thermodynamique

3.1 Énoncé(s) du second principe

Soit un système thermodynamique à l'équilibre. On lui associe une *fonction d'état extensive*, appelée Entropie et notée S . Alors, pour une transformation infinitésimale mettant en jeu un transfert de chaleur δQ avec une source extérieure à la température T_{ext} , on aura :

$$dS = \delta S_{créée} + \delta S_{échangée},$$

avec

$$\begin{aligned} \delta S_{créée} &= 0 \text{ s'il y a réversibilité,} \\ \delta S_{créée} &> 0 \text{ sinon, et} \\ \delta S_{échangée} &= \frac{\delta Q}{T_{ext}}. \end{aligned}$$

Remarque 1 : l'unité de la grandeur Entropie est le Joule par Kelvin ($J.K^{-1}$).

Remarque 2 : on peut voir l'entropie comme une mesure quantitative du désordre d'un système. Une évolution irréversible fera donc croître le désordre d'un système.

Autres énoncés équivalents du second principe :

- Kelvin-Planck : "Le moteur cyclique monotherme n'existe pas."
- Clausius : "Il n'existe pas de processus physique dont le seul résultat soit le transfert de chaleur d'un corps froid vers un corps chaud."

3.2 Conséquences immédiates

- Contrairement à l'énergie, l'entropie n'est pas une grandeur conservative.
- Une transformation impossible physiquement sera caractérisée par $\delta S_{créée} < 0$.
- Soit un système isolé ($\delta Q = 0$), alors toutes ses évolutions seront caractérisées par $\Delta S \geq 0$. Conséquent, son entropie ne peut qu'augmenter. Le système s'équilibrera dans un maximum d'entropie.
- Le second principe ne permet de caractériser que des variations d'entropie. On ne pourra donc quantifier l'entropie d'un système qu'à une constante près. Le troisième principe de la thermodynamique permettra de lever cette indétermination.

3.3 Calcul d'une variation d'entropie

L'entropie est une fonction d'état. Sa variation ne dépend donc pas du chemin suivi lors de la transformation. Ainsi, pour une transformation (1) quelconque, on va pouvoir imaginer une transformation (2) réversible dont l'état initial et final est le même que celui de (1). Alors, on saura que la variation d'entropie totale sur les deux transformations sera égale. Comme pour une transformation irréversible on a $\delta S_{créée} = 0$ et $T = T_{ext}$, on aura

$$\Delta S_{(1)} = \Delta S_{(2)} = \int_{(2)} \frac{\delta Q}{T}.$$

Dès lors, en passant par une transformation fictive équivalente, on pourra calculer la variation d'entropie d'une transformation quelconque. Pour obtenir le terme d'entropie créée, il suffira de faire la différence des entropies échangées sur les transformations (1) et (2) :

$$\Delta S_{\text{créée(1)}} = \int_{(2)} \frac{\delta Q}{T} - \int_{(1)} \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}}$$

4 Exemples d'application du second principe

4.1 Détente de Joule-Gay-Lussac

Cette transformation se fait à énergie interne constante. Considérons une transformation réversible équivalente. On a alors $dU_{\text{rév}} = \delta Q_{\text{rév}} - PdV = 0$. Ce qui permet d'avoir, si l'on considère un gaz parfait : $\delta Q_{\text{rév}} = PdV = nRT \frac{dV}{V}$. Ainsi, on peut écrire $\delta S_{\text{rév}} = \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T} = nR \frac{dV}{V}$. Alors, $\Delta S = \Delta S_{\text{rév}} = \int_I^F nR \frac{dV}{V} = nR \ln\left(\frac{V_F}{V_I}\right)$. Or, le système total étant isolé, on a, pour la transformation réelle, $\Delta S = \Delta S_{\text{créé}}$. D'où, finalement, $\Delta S_{\text{créé}} = nR \ln\left(\frac{V_F}{V_I}\right)$.

On voit donc que la contrainte $\Delta S_{\text{créé}} \geq 0$, du second principe, impose $V_F \geq V_I$.

4.2 Mise en contact thermique de deux gaz parfaits à des températures différentes

Pour chacun des compartiments on a $dU = \delta Q + 0 = C_v dT$ car les parois sont indéformables. Si on considère une transformation équivalente réversible pour chacun des compartiments, on a $dS_{\text{rév}} = C_v \frac{dT}{T}$. On sait que le système va s'équilibrer à la température $T_f = \frac{(T_1 + T_2)}{2}$. D'où :

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_f} C_v \frac{dT}{T} = C_v \ln\left(\frac{(T_1 + T_2)}{2T_1}\right)$$

$$\Delta S_2 = \int_{T_2}^{T_f} C_v \frac{dT}{T} = C_v \ln\left(\frac{(T_1 + T_2)}{2T_2}\right)$$

Alors, si on pose $x = T_1/T_2$, on a $\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = C_v \ln\left(\frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1 T_2}\right) = C_v \ln\left(\frac{(1+x)^2}{4x}\right) = C_v \ln\left(1 + \frac{(x-1)^2}{4x}\right)$.

Donc, on voit bien que pour toutes températures T_1 et T_2 , l'entropie du système total (isolé), augmente, car la transformation est réversible.

Titre	Édition	Auteur	Année	Commentaires
Physique	ITP De Boech Université	E. Hecht	1999	livre clair et illustré
Thermodynamique (cours)	Dunod	J.P. Faroux	1997	cours de prépa et exercices. irréversibilité
Thermodynamique	Masson	G. Bruhat		un classique, beaucoup d'informations.
BUP			nov. 1994	explication sur l'irréversibilité

TABLE 1 – Références pour la Leçon