

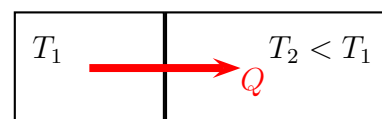
# $T_4$ Second Principe de la Thermodynamique

PCSI 2024 – 2025

## I Nécessité d'un second principe

L'expérience montre que l'énergie non calorifique (mécanique, électrique ...) peut être spontanément transformée en énergie calorifique (frottements, effet Joule ...) alors que l'opération inverse nécessite des systèmes plus élaborés.

De même, en mettant en contact deux corps de températures différentes, on observe toujours un transfert thermique de celui dont la température est la plus élevée vers l'autre.



Le premier principe affirme la conservation de l'énergie totale d'un système isolé mais il est insuffisant pour rendre compte du fait que certaines transformations qui, bien que satisfaisant à ce premier principe, ne se produisent pas.

**Conclusion :** on a besoin d'un second principe qualifié de **principe d'évolution** qui indiquera dans quel sens se produisent les transformations.

Dans l'énoncé du second principe, on introduira une nouvelle fonction, appelée "**entropie**" qui permet de donner le sens de l'évolution des transformations d'un système isolé au cours du temps.

## II Entropie $S$ et second principe de la thermodynamique

### 1. Énoncé du second principe

**Second principe de la thermodynamique :** à tout système fermé, on peut associer une **fonction d'état**, appelée **entropie**, notée  $S$  **extensive** ( $\text{J.K}^{-1}$ ) telle que :

- $S$  ne peut qu'augmenter lors de la transformation d'un système isolé (donne le sens d'évolution).
- Lors d'une transformation  $i \rightarrow f$  durant laquelle la température de la frontière est constante, la variation d'entropie s'écrit

$$\Delta S = S_f - S_i = S_e + S_c = \frac{Q_{i \rightarrow f}}{T_{\text{surf}}} + S_c$$

avec  $S_c = 0$  si la transformation est réversible et  $S_c > 0$  sinon.

Le second principe fait apparaître deux termes dans la variation de l'entropie :



**Entropie d'échange :**

$$S_e = \frac{Q_{i \rightarrow f}}{T_{\text{surf}}}$$

est l'**entropie d'échange** due aux transferts thermiques entre le système et l'extérieur :  $T_{\text{surf}}$  est la température de la surface/frontière du système au cours de la transformation de  $i$  à  $f$  et  $Q_{i \rightarrow f}$  est le transfert thermique échangé avec le milieu extérieur.

$S_e$  n'est pas une fonction d'état mais une **grandeur d'échange qui dépend du chemin suivi**.

Dans le cas où le système est en contact avec plusieurs autres systèmes, le terme d'échange s'écrit

$$S_e = \sum_k \frac{Q_k}{T_k}$$

**Entropie créée :**  $S_c$  est l'**entropie créée** qui traduit l'éventuelle irréversibilité de la transformation. Comme source d'irréversibilité, on peut citer :

- les frottements mécaniques
- la diffusion de particules
- la diffusion thermique (2 corps de température différente en contact)
- l'effet Joule

$S_c$  n'est pas une fonction d'état mais un terme **de création** qui dépend du chemin suivi. On a toujours  $S_c \geq 0$  et il suffit d'une source d'irréversibilité pour que  $S_c > 0$

Dans le cas où la température de la frontière n'est pas constante, on applique le 2nd principe durant une durée  $dt$  infiniment courte, ce qui conduit à l'énoncé différentiel (que l'on n'utilisera pas cette année)

**Expression différentielle du second principe :**

$$dS = \delta S_e + \delta S_c = \frac{\delta Q_{\text{ech}}}{T_{\text{surf}}} + \delta S_c \quad \text{avec} \quad \delta S_c \geq 0$$

Les termes  $\delta S_c$  et  $\delta S_e$  ne sont pas des différentielles totales exactes.

### III Exemples

#### 1. Cas d'une évolution adiabatique réversible

Si la transformation considérée est une transformation adiabatique réversible alors :

- $Q = 0$  car adiabatique, donc  $S_{\text{ech}} = 0$
- $S_c = 0$  car réversible

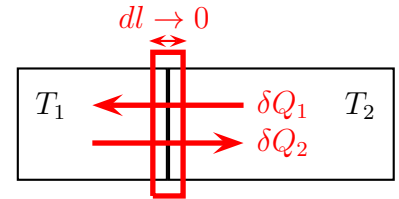
Donc d'après le 2<sup>e</sup> principe,  $\Delta S = 0$ , l'évolution se fait donc à entropie constante : la transformation est **isentropique**.

## 2. Cas d'une transformation cyclique

Dans le cas d'une transformation cyclique  $\Delta S = S_f - S_i = S_i - S_i = 0$ .  
(Comme pour toute fonction d'état)

## 3. Sens du transfert thermique entre deux corps de température différente

On considère deux corps {1} et {2} en contact, on veut montrer que le second principe revient bien à imposer que la température va du corps le plus chaud vers le plus froid. On considère que l'on étudie le problème pendant un temps suffisamment court pour que les températures ne varient pas.



**Raisonnement 1** Système =  $\Sigma$  = { une fine couche entre les deux systèmes }

1. En utilisant l'extensivité de l'énergie interne, le premier principe et le fait que le système est infiniment fin, reliez  $Q_1$  et  $Q_2$  (les transferts thermiques avec les deux corps).

D'après l'extensivité de l'énergie interne  $\Delta U = m\Delta u$ , or le système est infiniment fin donc  $m = 0$  donc  $\Delta U = 0$ .

D'après le premier principe  $\Delta U = Q_1 + Q_2$  donc  $Q_2 = -Q_1$

2. Comment interpréter le résultat obtenu ?

Ce qui est gagné par un corps est égal à ce qui est cédé par un autre (penser aux comptes bancaires)

3. À partir du 2<sup>e</sup> principe, trouvez une inégalité reliant  $T_1$ ,  $T_2$  et  $Q_1$

De même que précédemment  $\Delta S = m\Delta s = 0$  donc d'après le 2nd principe  $0 = \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + S_c$  avec  $S_c \geq 0$  donc

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = Q_1 \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = -S_c \leq 0$$

4. En déduire le sens du transfert thermique si  $T_1 > T_2$ .

$$0 < T_2 < T_1 \Rightarrow \frac{1}{T_2} > \frac{1}{T_1} \Rightarrow \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) < 0 \Rightarrow Q_1 > 0$$

5. À quelle condition l'entropie créée est-elle nulle ? Si  $T_1 = T_2$  ; On retrouve le fait que deux corps de température différentes mis en contact évolue de façon irréversible.

Ce raisonnement présente en fait un problème important : le système choisi n'est pas à l'équilibre à la fin du raisonnement !

Le raisonnement est en fait faux car la paroi n'est pas à l'équilibre, ni au début, ni à la fin, on ne peut donc pas appliquer les principes !

**Raisonnement 2** Système =  $\Sigma$  = { les deux corps }

À  $t < 0$  les 2 solides sont séparés (pas d'échange thermique). On les met en contact entre  $t = 0$  et  $t = \delta t$  infiniment petit, puis on les re-sépare. On a un transfert thermique  $\delta Q$ . On suppose pour plus de simplicité qu'ils ont la même capacité thermique. On donne la variation d'entropie d'une phase condensée :  $\Delta S = C \ln \frac{T'}{T}$ .

1. Relier la variation de température des deux solides. On introduira une grandeur  $\delta T$  (infinitement petite).

Le premier système passe de  $T_1$  à  $T'_1$ , le deuxième passe de  $T_2$  à  $T'_2$ .

Le système complet est isolé, donc d'après le premier principe  $C(T'_1 - T_1) + C(T'_2 - T_2) = 0$

D'où on pose  $\delta T = T'_1 - T_1 = -(T'_2 - T_2)$

2. En déduire la variation d'entropie du système total en fonction de  $T_1$ ,  $T_2$  et  $\delta T$ .

On a alors  $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = C_v \left( \ln \frac{T_1 + \delta T}{T_1} + \ln \frac{T_2 - \delta T}{T_2} \right) = C_v \ln \left[ \left( 1 + \frac{\delta T}{T_1} \right) \left( 1 - \frac{\delta T}{T_2} \right) \right]$

3. Le système complet étant isolé, en déduire une inégalité faisant intervenir  $T_1$ ,  $T_2$  et  $\delta T$ .

Le système complet est isolé donc d'après le second principe  $\Delta S = S_c \geq 0$  d'où

$$\left( 1 + \frac{\delta T}{T_1} \right) \left( 1 - \frac{\delta T}{T_2} \right) \geq 1 \Rightarrow \delta T \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} - \frac{\delta T}{T_1 T_2} \right) \geq 0$$

4. En prenant en compte l'hypothèse  $|\delta T| \ll |T_1 - T_2|$ , conclure quant au sens dans lequel se fait le transfert thermique. Le phénomène peut-il être réversible sous certaines conditions?

or  $\delta T$  est infiniment petit (par rapport à  $|T_1 - T_2|$ ), donc il ne change pas le signe du terme de droite. donc  $\delta T$  et  $\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}$  sont de même signe.

$T_2 > T_1$  implique donc  $\delta T \geq 0$  et vice versa

de plus, dès lors que  $\delta T$  est non nul,  $\Delta S$  est non nul et il y a donc irréversibilité. Le phénomène n'est donc réversible que si « rien ne se passe »

5. Dans le cas où  $T_1 = T_2$ , d'après notre raisonnement, que vaut  $\delta T$ ?

dans le cas  $T_1 = T_2$  :  $-\frac{\delta T^2}{T_1 T_2} \geq 0$ , la seule solution est  $\delta T = 0$

#### 4. Évolution d'un gaz parfait

On donne ici pour un gaz parfait la variation d'entropie molaire

- si la température est constante :  $S_m(T, p) - S_m(T, p_0) = -R \ln \left( \frac{p}{p_0} \right)$
- si la pression est constante :  $S_m(T, p) - S_m(T_0, p) = C_{p,m} \ln \left( \frac{T}{T_0} \right)$

On considère 2 L d'un gaz considéré comme parfait de rapport  $\gamma = 1,4$  dans un piston à 20°C sous 1 bar. Le gaz est comprimé et chauffé jusqu'à 10 bar et 100°C. Quelle est la variation d'entropie du gaz?

On imagine le chemin suivant : 1 bar 20° => 10 bar 20° => 10 bar 100°

On ne sait PAS si ce chemin est réellement suivi (très probablement que non!), mais il donne la même variation d'entropie puisque  $S$  est une fonction d'état.

La quantité de matière est  $n = p_0 V_0 / RT_0$

Lors de la première étape de notre chemin fictif,  $\Delta S_1 = n \Delta s_1 = -nR \ln(p/p_0)$ , puis  $\Delta S_2 = nC_{p,m} \ln(T/T_0) = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1} \ln(T/T_0)$

La variation d'entropie est donc  $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = nR \left( \frac{\gamma}{\gamma - 1} \ln(T/T_0) - \ln(p/p_0) \right) = \frac{p_0 V_0}{T_0} \times \left( \frac{\gamma}{\gamma - 1} \ln(T/T_0) - \ln(p/p_0) \right)$

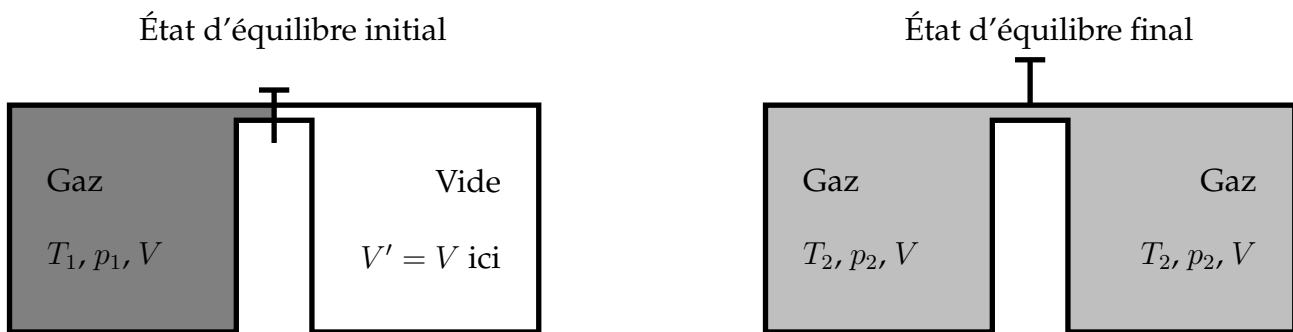
Soit numériquement

$$\frac{10^5 \times 2 \cdot 10^{-3}}{20 + 273} \times \left( \frac{1,4}{1,4 - 1} \ln \frac{273 + 100}{273 + 20} - \ln 10 \right) = -0,99 \text{ J/K}$$

place vide pour laisser de la place pour l'exo d'avant

### 5. Détente de Joule Gay-Lussac

On considère deux enceintes calorifugées que l'on peut faire communiquer ou non grâce à un robinet. Initialement le robinet est fermé, l'enceinte 1 contient un gaz à la température  $T_1$  et à la pression  $p_1$  et l'enceinte 2 est vide et de même volume  $V$  que la première. On ouvre ensuite le robinet et on attend un nouvel état d'équilibre.



1. Quel est la variation d'énergie interne? Que peut-on en déduire pour  $T_2$  si le gaz est parfait?

Le travail est nul :  $p_{ext} dx = 0$

Le transfert thermique est nul car les parois sont calorifugées  $Q = 0$

L'énergie interne ne varie donc pas et comment pour un gaz parfait, l'énergie interne ne dépend que de la température, la température n'a pas varié non plus.

2. utilisant les formules données précédemment pour un gaz parfait, quelle est la variation d'entropie molaire au cours de cette transformation?

L'évolution se fait à température constante donc  $\Delta S_m = -R \ln \frac{p}{p_0}$ , or,  $pV = nRT = cte$  car  $T$  est constante, donc  $p = p_0/2$  d'où  $\Delta S_m = R \ln 2$

3. Calculer l'entropie créée (molaire), conclure quand à la réversibilité de ce phénomène.

Facile! l'entropie échangée est nulle, donc  $\Delta S_m = S_{m,c} = R \ln 2 \neq 0$  donc le phénomène n'est pas réversible, et quand on met un gaz en contact avec du vide, la pression n'est jamais plus forte à la fin (et le gaz ne prend pas moins de place!)

## IV Approche documentaire : Interprétation statistique de l'entropie

Nous avons donné une interprétation physique de l'énergie interne  $U$  dans le cas d'un gaz parfait puis généralisé ce concept.

Pour l'entropie  $S$  d'un système, nous avons seulement remarqué qu'elle semble augmenter lorsque le désordre (ou le manque d'information) en son sein augmente.

### 1. Système à deux niveaux

**Présentation :** soit un système ( $\Sigma$ ) fermé constitué de  $N$  molécules  $M_i$  identiques mais discernables.

Chacune possède deux états possibles notés (+) ou (-). Ce système peut représenter des petits aimants microscopique (spin) qui sont orientés soit vers le haut (+), soit vers le bas (-)

|     |     |
|-----|-----|
| (+) | (-) |
|-----|-----|

**Microétats et macroétats :** la donnée de l'état (+) ou (-) pour chaque particule (ensemble des couples  $\{M_i, (+) \text{ ou } (-)\}$ ) définit complètement le système à l'échelle microscopique, c'est le microétat du système ( $\Sigma$ ) à l'instant  $t$  : ensemble des paramètres microscopiques du système.

À l'échelle macroscopique, un observateur ne peut pas distinguer les différentes molécules dans l'état (+), il ne peut que mesurer une grandeur macroscopique comme  $\Delta N = N_+ - N_-$  (ou  $N_- - N_+$ ) le nombre total de molécules dans l'état (+) (ou (-)). Cela représenterait l'aimantation totale du matériau dans notre exemple des aimants microscopiques.

$\Delta N$  caractérise un macroétat : ensemble des paramètres macroscopiques du système.

Pour un même macroétat, la permutation de molécules entre l'état (+) et l'état (-) correspond à un microétat différent.

**Premier exemple :** Prenons le cas simpliste où  $N = 2$

- Macroétat  $\Delta N = 2$

Les deux particules sont dans l'état (+), l'état microscopique est parfaitement connu, il n'y a pas d'information manquante pour l'observateur.

Le nombre de microétats possibles est 1. :  $\{M_1(+); M_2(+)\}$

|            |     |
|------------|-----|
| (+)        | (-) |
| $M_1, M_2$ |     |

- Macroétat  $\Delta N = 0$

Cette fois, il y a 2 microétats possibles.

La connaissance du macroétat ( $N_+ = 1$ ) ne suffit pas à connaître la configuration microscopique du système (microétat).

|       |       |    |       |       |
|-------|-------|----|-------|-------|
| (+)   | (-)   | ou | (+)   | (-)   |
| $M_1$ | $M_2$ |    | $M_2$ | $M_1$ |

- Macroétat  $\Delta N = -2$  :

1 microétat : pas d'information manquante.

|     |            |
|-----|------------|
| (+) | (-)        |
|     | $M_1, M_2$ |

**Deuxième exemple :**  $N = 3$

- Macroétat  $\Delta N = 3$  :

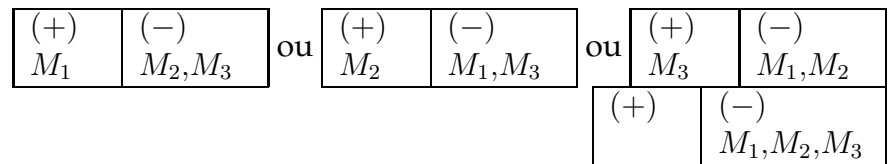
1 microétat.

- Macroétat  $\Delta N = 1$

3 microétats.

|            |       |  |            |       |    |            |       |    |                 |     |
|------------|-------|--|------------|-------|----|------------|-------|----|-----------------|-----|
| (+)        | (-)   |  | (+)        | (-)   | ou | (+)        | (-)   | ou | (+)             | (-) |
| $M_1, M_2$ | $M_3$ |  | $M_1, M_3$ | $M_2$ |    | $M_2, M_3$ | $M_1$ |    | $M_1, M_2, M_3$ |     |

- Macroétat  $\Delta N = -1$   
3 microétats.
- Macroétat  $\Delta N = -3$   
1 microétat.



**Nombre de complexion :** nombre  $\Omega$  de microétats correspondant à un seul macroétat.

Les macroétats pour lesquels  $\Omega$  est maximum correspondent aux états pour lesquels le manque d'information est maximum et le désordre maximum.

Dans notre exemple,  $\Omega$  est le nombre de manières de choisir  $N_+$  molécules parmi  $N$  :

$$\Omega = C_N^{N_+} = \frac{N!}{(N - N_+)!N_+!}$$

L'étude de cette fonction montre qu'elle est maximale pour  $N_+ = N_- = \frac{N}{2}$  (si  $N$  est pair).

## 2. Démarche de Boltzmann

**Hypothèse microcanonique :** rien ne permet à l'observateur de distinguer différents microétats qui correspondent à un même macroétat d'un système isolé à l'équilibre.

On fait l'hypothèse que tous les microétats de même énergie sont équiprobables.

Ainsi, si le nombre de complexion est  $\Omega$ , la probabilité d'un microétat est  $p = \frac{1}{\Omega}$ .

**Macroétat le plus probable :** un macroétat est d'autant plus probable que le nombre de microétats associés est grand, c'est à dire qu'un système isolé va évoluer vers un état d'équilibre macroscopique pour lequel  $\Omega$  est maximal, c'est à dire où le manque d'information (ou le désordre) sera le plus grand.

**Formule de Boltzmann** nous savons que

- quand un système isolé évolue vers un équilibre, son entropie ne peut que croître et  $\Omega$  croît également donc  $S$  est une fonction croissante de  $\Omega$ .
- l'entropie est une fonction extensive : la réunion des systèmes  $\Sigma_1 (S_1, \Omega_1)$  et  $\Sigma_2 (S_2, \Omega_2)$  donne un système  $\Sigma (S, \Omega)$  tel que  $S = S_1 + S_2$  et  $\Omega = \Omega_1 \Omega_2$  puisque  $\Omega_1$  et  $\Omega_2$  représentent des probabilités indépendantes.
- l'entropie s'exprime en  $\text{J.K}^{-1}$

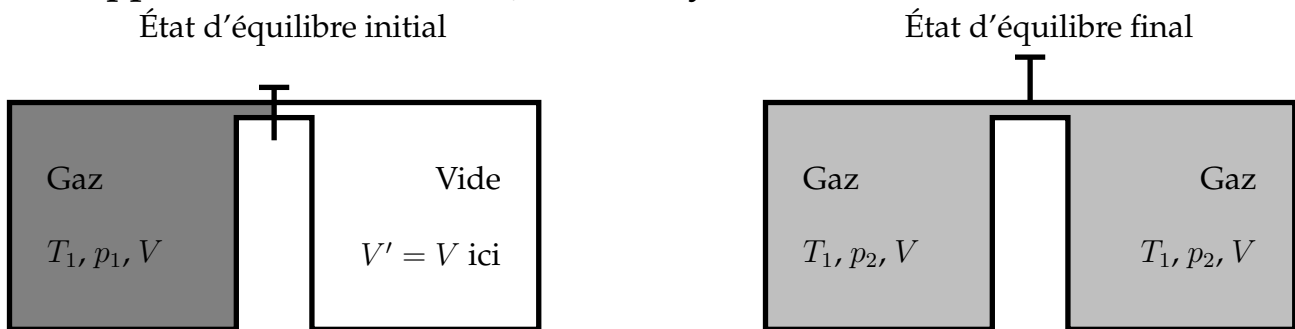
$$\text{Boltzmann a proposé la formule} \quad S = k_B \ln \Omega$$

avec  $k_B$  la constante de Boltzmann ( $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ ) qui permet de faire coïncider l'entropie statistique avec l'entropie thermodynamique définie lors de l'énoncé du deuxième principe.

**Interprétation physique de l'entropie :** un système isolé évolue spontanément vers l'état d'équilibre le plus probable, celui pour lequel  $\Omega$  est maximum  $\Rightarrow S$  maximale.

**Interprétation en terme de désordre :** Si l'on impose au système d'être « ordonné » (sans chercher à définir correctement ce terme), par exemple *tous les aimants dans la même direction*, alors on impose une contrainte supplémentaire qui diminue le nombre de micro-états possibles. L'entropie à l'équilibre diminue donc puisque  $S = k_B \ln \Omega$ . Ainsi les états de la matière ordonnés (solide cristallin) ont une entropie plus faible que les états désordonnés (liquide/gaz). On dit en général que l'entropie croît avec le désordre.

### 3. Application : Détente de Joule - Gay Lussac



Dans l'état initial, toutes les molécules sont dans l'état (+), d'où  $\Omega_i = 1 \iff S_I = k_B \ln \Omega_i = 0$

Dans l'état final, si le volume des deux compartiments est identiques, pour un gaz parfait,  $N_+ = N_- = \frac{N}{2}$  et

$$\Omega_f = \frac{N!}{(N/2)!(N/2)!}$$

Et en utilisant la formule de Stirling qui donne, pour  $N$  grand,  $\ln N! \simeq N \ln N - N$  :

$$\Delta S = k_B \ln \Omega_f - 0 = k_B \ln N! - 2 \ln(N/2)! \simeq k_B [N \ln N - N - N \ln(N/2) + N] = N k_B \ln 2 = n R \ln 2$$

On retrouve bien  $\Delta S = S_f - S_i = n R \ln 2$  (choix de la constante  $k_B$ ).

### 4. Troisième principe de la thermodynamique

Le second principe ne permet de calculer que des variations d'entropie. On a donc besoin d'un troisième principe, le principe de Nernst - Planck pour calculer la valeur de l'entropie d'un système :

**Troisième principe :** L'entropie d'un corps pur cristallisé tend vers zéro quand la température de ce corps tend vers zéro Kelvin.

Le troisième principe, énoncé avant l'émergence de la thermodynamique statistique s'interprète en considérant que lorsque la température thermodynamique du corps pur tend vers zéro, sa structure est cristalline et ses composants cessent de vibrer, on connaît parfaitement leur position (aux nœuds du réseau), et  $S$  est nulle.



## Table des matières

### I Nécessité d'un second principe

### II Entropie $S$ et second principe de la thermodynamique

1. Énoncé du second principe

### III Exemples

1. Cas d'une évolution adiabatique réversible
2. Cas d'une transformation cyclique
3. Sens du transfert thermique entre deux corps de température différente
4. Évolution d'un gaz parfait
5. Détente de Joule Gay-Lussac

### IV Approche documentaire : Interprétation statistique de l'entropie

1. Système à deux niveaux
2. Démarche de Boltzmann
3. Application : Détente de Joule - Gay Lussac
4. Troisième principe de la thermodynamique