

Chapitre 4

Le deuxième principe de la thermodynamique

4.1. Evolutions réversibles et irréversibles

4.1.1. Exemples

4.1.1.1. Exemple 1

Reprenons l'exemple 1 du chapitre précédent. Une masse est placée au bout d'un ressort, le tout enfermé dans un récipient rempli d'air, hermétique et isolé (voir schéma 4.1). D'après

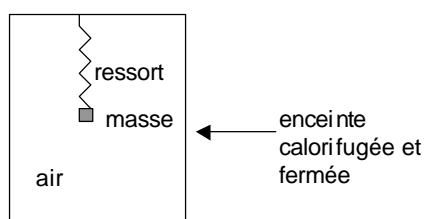


Fig.4.1.

le premier principe de la thermodynamique $\Delta(E_m + U) = 0$. Si la masse est initialement en mouvement, le frottement de l'air va progressivement transformer l'énergie mécanique macroscopique en énergie d'agitation thermique : la masse finit par s'arrêter et la température de l'air à l'intérieur du récipient augmente ($E_m \nearrow$ et $U \searrow$ avec $E_m + U = cte$). La loi de conservation de l'énergie est respectée. Mais l'inverse est-il possible ? la masse initialement au repos peut-elle se mettre à osciller toute seule en récupérant l'énergie thermique contenue dans l'air ? Chacun sait que cela ne pourra pas se produire spontanément si le système est isolé (c'est à dire sans intervention de forces extérieures). C'est un phénomène dit irréversible. Pourtant, dans les chapitres étudiés précédemment, aucune loi ou principe ne permet de dire que ce phénomène peut se produire dans un sens et pas dans l'autre : dans les deux cas la loi de conservation de l'énergie est pourtant respectée. Ce nouveau principe, qui va permettre à une expérience de se produire dans un sens mais pas dans l'autre est le second principe de la thermodynamique que nous allons introduire dans ce chapitre.

4.1.1.2. Autres exemples

Exemple 2 :

Une balle de tennis lâchée d'une certaine hauteur rebondit de moins en moins haut jusqu'à s'immobiliser ; elle ne pourra pas *spontanément* repartir d'une position d'équilibre au sol pour se mettre à rebondir de plus en plus haut et revenir au niveau de la main. C'est un phénomène irréversible à cause des frottements de la balle sur l'air.

Exemple 3 :

La détente de Joule-gay Lussac est aussi irréversible. La diffusion du récipient de (1) dans l'ensemble (1)+(2) s'effectue spontanément. Une fois l'équilibre atteint, la gaz ne peut pas repartir seul dans le compartiment (1) et vider le compartiment (2) : la diffusion est un phénomène irréversible.

Exemple 4 :

Le mélange d'une masse d'eau chaude avec un masse d'eau froide donne de l'eau tiède. L'eau tiède ne peut pas se séparer spontanément en une partie froide et une partie chaude, ce qui ne serait pourtant pas contraire au premier principe de la thermodynamique (conservation de l'énergie).

Exemple 5 :

Chacun sait que l'on se brûle en touchant un objet très chaud. Cela vient du fait que le transfert thermique s'effectue toujours spontanément du chaud vers le froid, et non l'inverse. L'inverse aurait pour conséquence de ressentir du "froid" (énergie thermique s'échappant) en touchant un objet chaud !

Encore une fois, pour imposer un sens au transfert thermique, il est nécessaire d'introduire un principe supplémentaire à la simple conservation de l'énergie : c'est le second principe de la thermodynamique.

4.1.2. L'Irréversibilité

En conclusion des exemples précédents, voici une liste (non exhaustive) de quelques causes possibles d'irréversibilité :

- la diffusion de particules (voir Joule-Gay Lussac)
- Le contact thermique entre deux objets de températures différentes ;
- les frottements, les forces non conservatives ;
- les réactions chimiques.

Définition :

Nous dirons qu'une évolution est réversible s'il est possible de passer par les mêmes états intermédiaires dans un sens et dans l'autre de l'évolution.

Remarque 4.1 *"Non réversible" ne veut pas dire qu'une fois l'état final atteint, il n'est pas possible de revenir à l'état initial. Il suffit par exemple de se pencher pour ramasser la balle de tennis de l'exemple 2 et la ramener à sa position de départ. Pour savoir si un phénomène est réversible ou non, on peut imaginer filmer l'expérience, et passer ensuite le film "à l'envers" : si la scène observée est plausible, c'est que le phénomène est réversible.*

Remarque 4.2 *Une condition nécessaire pour que le phénomène soit réversible est que l'évolution soit effectuée de manière quasi-statique (c'est à dire très lentement).*

4.1.3. La nécessité du second principe

Le besoin historique d'un second principe de la thermodynamique s'est fait ressentir lors de la conception de moteurs thermiques. En effet, l'air qui nous entoure contient beaucoup d'énergie (énergie cinétique des particules) qui serait amplement suffisante pour faire fonctionner une machine ou permettre le déplacement d'un véhicule. Or il n'est pas possible de récupérer directement cette énergie, il faut pour cela deux "sources" (c'est à dire deux milieux extérieurs) de température différente (par exemple l'air extérieur et le gaz chaud issu de la combustion). C'est ce constat qui a amené Lord Kelvin à donner un énoncé du second principe :

"il n'existe pas de moteur fonctionnant de manière cyclique à partir d'une seule source de chaleur."

Un tel moteur (appelé moteur perpétuel de seconde espèce) permettrait pourtant de résoudre bien des problèmes de la société moderne en faisant avancer les voitures avec l'air ambiant ou les bateaux avec l'énergie de la mer !

Reprenons l'exemple de la balle de tennis pour l'interpréter physiquement. Le mouvement de la balle de tennis est un mouvement "ordonné", et l'énergie correspondante se transmet progressivement en énergie cinétique des particules qui est un mouvement "désordonné". Les termes "ordonnés" et "désordonnés" ne sont pas rigoureux, mais sont utilisés ici car ils sont imagés. On parlera plutôt dans ce cas de "manque d'information". Plus les particules ont une agitation thermique importante plus la connaissance de leur état (position et vitesse) est aléatoire, d'où le terme de **manque d'information**. Un système ne peut *spontanément qu'aller vers un état de "désordre" croissant*, ce que l'on peut dire de manière plus rigoureuse de la manière suivante : **le manque d'information ne peut spontanément qu'augmenter**. Le second principe de la thermodynamique consiste à introduire une fonction que l'on appelle **entropie** qui est une mesure de ce "désordre" ou plutôt une mesure du manque d'information, et qui ne peut qu'augmenter sans intervention extérieure.

4.2. Le second principe de la thermodynamique

4.2.1. Enoncé

Tout système est caractérisé par une fonction d'état S appelée entropie.

Cette fonction **entropie ne peut qu'augmenter pour un système isolé et fermé**.

La fonction entropie vérifie l'identité thermodynamique suivante :

$$dU = TdS - PdV. \quad (1)$$

Remarque 4.3 U est l'énergie interne (fonction d'état du système), T la température thermodynamique, P la pression et V le volume. La relation (1) permet le calcul de S en écrivant :

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{PdV}{T} \quad (2)$$

puis en intégrant. Cette définition de S est mathématique, et il n'est pas très intuitif de voir que le fait que S ne puisse pas diminuer implique que l'on se brûle en touchant un objet chaud par exemple. Nous allons tout de même démontrer ce point dans le paragraphe 4.2.3. Il serait possible également de montrer que le second principe a pour conséquence d'empêcher la

transformation de l'énergie interne d'une seule source en énergie macroscopique (démonstration donnée dans le chapitre sur les machines thermiques) ou de ne permettre le déplacement moyen spontané de particules que du milieu le plus dense vers le milieu le moins dense.

Remarque 4.4 L'écriture de la relation (2) permet de vérifier que l'entropie S est effectivement une fonction d'état du système (pour un état donné d'un système, S a une valeur bien déterminée) et qu'elle est extensive, car U , T , P et V sont des fonctions d'état et U et V sont extensives (et non T).

Remarque 4.5 Au lieu d'utiliser U pour exprimer l'entropie S , il est possible également d'utiliser l'enthalpie H . Exprimons la différentielle dH en fonction de dS :

$$H = U + PV$$

donc

$$\begin{aligned} dH &= dU + d(PV) \\ &= (TdS - PdV) + (PdV + VdP) \\ &= TdS + VdP. \end{aligned}$$

4.2.2. Echange et création d'entropie

Dans les paragraphes précédents, une fonction entropie vient d'être introduite. Cette fonction mesure le manque d'information, et ne peut qu'augmenter pour un système **isolé et fermé**. Que devient ce principe si le système n'est plus isolé, c'est à dire si il y a des échanges avec l'extérieur, par exemple par transfert calorifique ? En réalité, l'entropie peut aussi s'échanger avec l'extérieur.

Prenons l'exemple de deux masses de températures différentes (T_{ch} et T_f) mises en contact, et qui vont voir leur température s'équilibrer (voir exercice de TD). L'entropie de l'ensemble des deux masses a augmenté (si l'ensemble est isolé de l'extérieur) : le processus ne peut plus se produire dans le sens inverse de manière spontanée. Pourtant, si l'on considère la seule masse chaude, l'agitation thermique ayant diminué, son entropie diminue également. Cela vient du fait qu'une partie de son entropie a été donnée à la masse froide. En fait, l'entropie de la masse froide augmente plus que ne diminue l'entropie de la masse chaude : l'entropie de l'ensemble a bien augmenté.

Il devient donc nécessaire, pour effectuer des bilans d'entropie de système non isolés, de séparer les deux variations d'entropie : les gains de S dus à l'irréversibilité éventuelle des phénomènes notés $S_{créée}$ (et toujours positifs), et les variations d'entropie dues à l'échange avec l'extérieur notés $S_{éch}$ (positifs ou négatifs) :

$$\Delta S_{syst} = S_{éch} + S_{créée}.$$

$S_{créée} \geq 0$ nécessairement, alors que ΔS_{syst} ou $S_{éch}$ peuvent avoir n'importe quel signe.

Remarque 4.6 Dans le cas particulier d'un système isolé, $S_{éch} = 0$ donc :

$$\Delta S_{syst} = S_{créée} \geq 0.$$

Remarque 4.7 Dans le cas particulier d'une évolution réversible non isolée :

$$\Delta S_{syst} = S_{éch}.$$

4.2.3. Exemple d'une conséquence du second principe

Soient deux solides (F) et (C) incompressibles (pour simplifier le raisonnement) et de températures respectives T_F et T_C avec $T_F < T_C$. L'ensemble ($F + C$) est isolé et fermé.

L'énergie interne est une fonction d'état extensive, donc pour l'ensemble : $U_{F+C} = U_F + U_C$.

L'entropie est aussi extensive, donc pour l'ensemble : $S_{F+C} = S_F + S_C$.

De plus pour (F) seul : $dU_F = T_F dS_F - P_F dV_F = T_F dS_F$ car le volume de (F) reste constant ;

de même pour (C) seul : $dU_C = T_C dS_C$.

Or pour l'ensemble (isolé et fermé)

$$\begin{aligned} dS_{F+C} &= dS_F + dS_C \geq 0 \\ &= \frac{dU_F}{T_F} + \frac{dU_C}{T_C} \geq 0, \end{aligned}$$

et (système isolé) :

$$dU_{F+C} = dU_F + dU_C = 0,$$

donc finalement :

$$dU_F \left(\frac{1}{T_F} - \frac{1}{T_C} \right) \geq 0.$$

Or $1/T_F \geq 1/T_C$ donc $dU_F \geq 0$, ce qui signifie que le système le plus froid ne peut que recevoir de l'énergie thermique de la part du système le plus chaud. On a montré que l'on ressent donc bien de "la chaleur" en touchant un objet chaud, ou que l'eau chaude en contact avec de l'eau plus froide ne peut que se refroidir. Ces faits sont bien la conséquence du second principe de la thermodynamique.

4.2.4. Inégalité de Clausius

En appliquant les premier et deuxième principe de la thermodynamique à un système quelconque, on peut écrire respectivement :

$$\begin{aligned} dU &= \delta Q + \delta W, \\ dU &= T dS - P dV. \end{aligned}$$

Il devient très tentant d'identifier les deux relations et d'écrire $\delta W = -P dV$ et $\delta Q = T dS$. Cela **n'est pas valable** dans le cas général (car $\delta W = -P_{ext} dV \neq -P dV$), mais uniquement pour des évolutions **réversibles**. En effet, une évolution réversible ne peut s'effectuer que de manière quasi-statique, avec un équilibre toujours vérifié entre l'extérieur et l'intérieur (en particulier $P_{ext} = P$ et $T_{ext} = T$).

En résumé, pour une **évolution réversible** :

$$\begin{aligned} \delta W_{rév} &= -P dV; \\ \delta Q_{rév} &= T dS. \end{aligned} \quad (3)$$

Si l'évolution est **irréversible**, on admettra que l'on a :

$$dS = \delta S_{éch} + \delta S_{créée} \quad (4)$$

$$dS = \frac{\delta Q}{T_{éch}} + \delta S_{créée}. \quad (5)$$

L'entropie échangée avec le milieu extérieur s'effectue par l'intermédiaire du transfert thermique avec :

$$\delta S_{éch} = \frac{\delta Q}{T_{éch}}. \quad (6)$$

Le problème est de déterminer cette température $T_{éch}$ qui est la température d'échange. Dans le cas d'un thermostat (voir remarque 4.8), cette température d'échange $T_{éch}$ est celle du thermostat ; il vient alors

$$\delta S_{éch} = \frac{\delta Q}{T_{therm}}.$$

Dans le cas d'un contact avec un milieu extérieur qui n'est pas un thermostat, cette température d'échange est la température de contact, c'est à dire une température intermédiaire entre celle du système et celle de l'extérieur. Enfin, dans le cas d'une évolution réversible, la température étant en équilibre permanent entre l'extérieur et celle du système, cette température de contact est évidemment aussi celle du système, ce qui permet de retrouver la relation (3).

Remarque 4.8 *Un thermostat est par définition un système dont la température ne varie pas, quel que soit l'importance des échanges thermiques qu'il subit. En pratique, un thermostat ne peut être réalisé qu'imparfaitement, par exemple en prenant l'atmosphère dans le labo qui ne verra sa température que très peu varier par les expériences qui y sont réalisées.*

Donnons enfin l'inégalité de Clausius. Partant de la relation (5) et de $\delta S_{créée} \geq 0$ (second principe) on peut écrire :

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T_{éch}} = \delta S_{éch}.$$

C'est l'**inégalité de Clausius**.

4.3. Les bilans entropiques

4.3.1. Méthode pour effectuer un bilan d'entropie

Tous les éléments permettant d'effectuer un bilan d'entropie ont été donnés dans le paragraphe (4.2.4) et sont résumés ici. Nous allons donner ici seulement **une** méthode possible pour effectuer des bilans d'entropie. Effectuer un bilan d'entropie signifie effectuer le calcul des divers termes ΔS , $S_{éch}$, $S_{créée}$ lors d'une évolution quelconque et conclure sur son caractère réversible ou non.

La première étape consiste à calculer ΔS du système, c'est à dire la variation d'entropie globale. Pour cela, il faut partir de

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{PdV}{T} \quad \text{ou} \quad dS = \frac{dH}{T} - \frac{VdP}{T},$$

puis intégrer la relation choisie (des exemples concrets sont donnés dans le paragraphe suivant). La première relation est utilisée préférentiellement si l'on souhaite exprimer l'entropie en fonction du volume (intégration de dV), et la seconde en fonction de la pression (intégration de dP).

La seconde étape consiste à calculer $S_{éch}$. On sait :

$$S_{éch} = \int_{début}^{fin} \delta S_{éch} = \int \frac{\delta Q}{T_{éch}}.$$

Le dernière étape consiste à déterminer $S_{créée}$. L'entropie créée ne peut pas être calculée directement mais simplement déduite des deux premières étapes avec

$$S_{créée} = \Delta S - S_{éch}.$$

Deux cas se présentent alors : soit $S_{créée}$ est nul et on peut conclure que l'évolution est réversible, soit $S_{créée}$ est strictement positive, et on en conclue que l'évolution est irréversible.

Il faut apporter toutefois quelques précisions à la méthode qui vient d'être donnée suivant les cas de figure étudiés.

Le premier cas qui peut se présenter concerne les systèmes isolés thermiquement. S'il n'y a pas d'échange thermique, alors il n'y a pas d'échange d'entropie. On peut alors directement calculer ΔS en conclure $S_{créée} = \Delta S$.

Le deuxième cas souvent étudié concerne les échanges avec les thermostats.

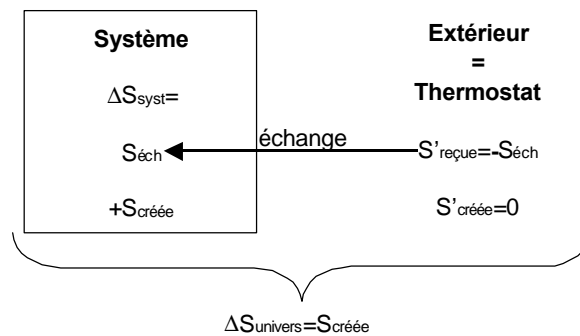


Fig.4.2. Echange avec un thermostat

Les trois étapes précédemment décrites peuvent s'appliquer en donnant une précision sur l'étape 2. Un thermostat ne voit pas sa température varier ($T_{therm} = cte$). La température d'échange est alors la température du thermostat. On peut alors écrire

$$S_{éch} = \int \frac{\delta Q}{T_{therm}} = \frac{Q}{T_{therm}}.$$

Q étant l'énergie thermique reçue par le système de la part du thermostat. Il est possible de calculer aussi la variation d'entropie "de l'univers" (ce qui est un terme exagéré mais parfois utilisé pour désigner tout ce qui intervient dans l'expérience, c'est à dire que c'est la variation d'entropie de l'ensemble système+thermostat). C'est tout simplement l'entropie créée dans le système. En effet, l'extérieur étant un thermostat, ses propriétés ne varient quasiment pas, donc sa propre évolution est réversible. La variation d'entropie du thermostat est donc

simplement l'entropie $S'_{reçue}$ qu'il reçoit par échange de la part du système. La variation d'entropie de "l'univers" est donc (voir figure 4.2) :

$$\begin{aligned}\Delta S_{univers} &= \Delta S_{syst} + \Delta S'_{therm} = (S_{créée} + S_{éch}) + (-S_{éch}) \\ \Delta S_{univers} &= S_{créée}.\end{aligned}$$

Le troisième cas qui peut être rencontré est un échange thermique du système avec un extérieur qui n'est pas un thermostat.

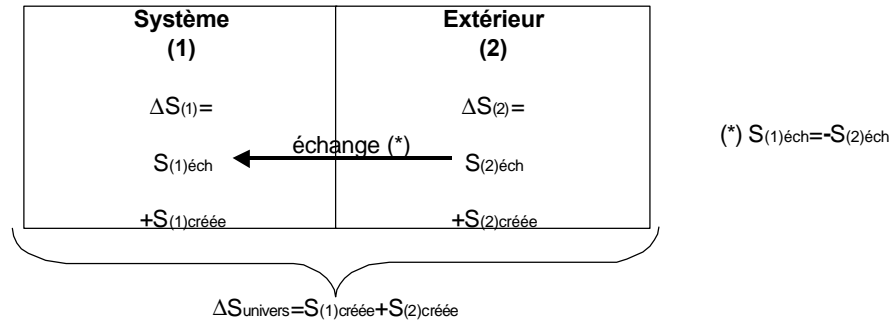


Fig.4.3.

Le problème qui se pose est le calcul de l'entropie échangée, calcul qui n'est pas forcément possible, car appliquer $S_{éch} = \int \delta Q / T_{éch}$ nécessite la connaissance de $T_{éch}$, température d'échange, dont on ne peut rien dire d'autre qu'elle est intermédiaire entre la température du système et celle de l'extérieur. Cela n'empêche toutefois pas de passer à la troisième étape : le calcul de l'entropie créée. Mettons des indices (1) et (2) respectivement pour les grandeurs décrivant le système et l'extérieur. Il est possible d'écrire :

$$\Delta S_{(1)} = S_{(1)créée} + S_{(1)éch} \quad \text{et} \quad \Delta S_{(2)} = S_{(2)créée} + S_{(2)éch}.$$

Les échanges s'effectuent entre (1) et (2) : ce que reçoit (1) est l'opposé de ce que reçoit (2) donc $S_{(1)éch} = -S_{(2)éch}$. Il vient finalement :

$$\Delta S_{(1)} + \Delta S_{(2)} = S_{(1)créée} + S_{(2)créée}.$$

La somme des deux variations d'entropie est l'entropie créée globalement (à la fois dans (1) et (2), sans les échanges) ; c'est aussi ce que l'on a appelé la variation d'entropie de "l'univers". Le fait que cette variation soit nulle ou strictement positive permet de conclure respectivement que l'évolution est réversible ou ne l'est pas.

4.3.2. Entropie d'un gaz parfait

4.3.2.1. Position du problème

Un gaz parfait subit une évolution d'un état initial de température T_I , pression P_I , volume V_I à un état final de température T_F , pression P_F , volume V_F . L'objectif est ici de calculer la variation d'entropie ΔS subit par le gaz.

Récapitulons les formules dont nous disposons pour un gaz parfait.

Pour un gaz parfait

$$PV = nRT.$$

La première loi de Joule s'écrit :

$$dU = C_V dT.$$

La deuxième loi de Joule est :

$$dH = C_P dT.$$

La variation d'entropie est reliée à l'énergie interne par la relation (second principe) :

$$dU = TdS - PdV, \quad (7)$$

ou encore, ce qui est équivalent et permet de relier l'entropie à l'enthalpie :

$$dH = TdS + VdP. \quad (8)$$

4.3.2.2. Calcul de la variation d'entropie ΔS en fonction de la température T et du volume V

Parmi les deux relations faisant intervenir l'entropie (7) et (8), il est préférable d'utiliser la relation (7) exprimant la variation de volume dV plutôt que la relation (8) faisant intervenir dP donc donnerait le résultat en fonction des pressions. On a donc :

$$\begin{aligned} dS &= \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV \\ &= \frac{1}{T}C_V dT + \frac{P}{T}dV. \end{aligned}$$

C_V peut être considérée comme une constante, alors que P/T ne l'est pas. D'après le loi des gaz parfaits $P/T = nR/V$, donc

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V},$$

soit

$$\Delta S = C_V \ln \left(\frac{T_F}{T_I} \right) + nR \ln \left(\frac{V_F}{V_I} \right). \quad (9)$$

Remarque 4.9 *Ce résultat est valable quel que soit le type d'évolution effectuée, qu'elle soit réversible ou non. Ceci est normal, car l'entropie est une fonction d'état. Toutefois, cette variation d'entropie est la variation **totale**, qui ne permet pas de distinguer la partie échangée avec l'extérieur de la partie créée (voir paragraphe 4.3.1).*

4.3.2.3. Calcul de la variation d'entropie ΔS en fonction de la température T et de la pression P

Parmi les deux relations faisant intervenir l'entropie (7) et (8), il est préférable d'utiliser la relation (8) exprimant la variation de pression dP :

$$\begin{aligned} dS &= \frac{1}{T}dH - \frac{V}{T}dP \\ &= \frac{1}{T}C_P dT - \frac{V}{T}dP \\ &= C_P \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P} \end{aligned}$$

soit

$$\Delta S = C_P \ln \left(\frac{T_F}{T_I} \right) - nR \ln \left(\frac{P_F}{P_I} \right). \quad (10)$$

Remarque 4.10 *Il est possible de passer directement de la relation (9) à la relation (10) sans refaire les calculs, en utilisant $V_I = nRT_I/P_I$ et $V_F = nRT_F/P_F$.*

4.3.3. Evolutions isentropiques d'un gaz parfait ; la loi de Laplace

Une évolution isentropique est une évolution qui garde l'entropie constante. Une évolution peut-être isentropique par exemple s'il n'y a pas d'échange thermique (donc pas d'échange d'entropie) et que l'évolution est réversible (donc quasi-statique). Repartons de :

$$\begin{aligned} dS &= \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV \\ &= nC_{Vm} \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}. \end{aligned}$$

L'entropie reste constante : $dS = 0$ donc

$$C_{Vm} \frac{dT}{T} = -R \frac{dV}{V}$$

qui s'intègre en

$$\ln(T) = \ln(V)^{R/C_{Vm}} + cte,$$

soit

$$\ln(TV^{R/C_{Vm}}) = cte.$$

Or

$$\frac{R}{C_{Vm}} = \frac{C_{Pm} - C_{Vm}}{C_{Vm}} = \gamma - 1,$$

donc

$$TV^{\gamma-1} = cte. \quad (11)$$

$TV^{\gamma-1}$ reste donc constante lors de l'évolution. Il est plus habituel d'exprimer cette relation de conservation avec la pression P et le volume V . Sachant que $(PV) = cte * T$, remplaçons T dans la relation (11). Il en découle

$$\boxed{PV^\gamma = cte}, \quad (12)$$

qui est appelée **loi de Laplace**. Il est important de rappeler que la loi de Laplace ne s'applique que pour un **gaz parfait** subissant une évolution isentropique.

Il est possible également de donner une relation entre T et P : utilisant $(PV) = cte * T$ et supprimant V de la loi de Laplace (12), il vient :

$$T^\gamma P^{1-\gamma} = cte.$$