

Thermodynamique

Chapitre 4

Autour du second principe

Autour du second principe

Montrer les vidéos.

Les vidéos que nous avons vues respectent à la lettre le premier principe à savoir qu'il n'y a pas de création d'énergie mais uniquement des échanges. Pourtant nous avons pu constater que ces vidéos n'étaient pas naturelles, *ie.* que même si l'énergie se conservait, et elle ne peut que se conserver, quelque chose n'allait pas!

Ce quelque chose, c'est le sens des transferts énergétiques.

En effet, le premier principe explique, en substance, que tout ce que donne quelqu'un est récupéré par quelqu'un d'autre. Mais ce principe ne dit pas qui donne à qui! C'est là tout l'utilité du second principe.

Dans ce chapitre, nous allons ainsi voir tout d'abord comment réaliser des bilans qui permettront, d'une certaine manière, de quantifier ce que nous allons appeler la réversibilité des transformations. Dans une deuxième partie, nous explorerons un peu plus profondément le caractère explicatif et prévisionnel de ce second principe.

I – Bilans entropiques

I.1 – Phénoménologie de la réversibilité

I.1.i – vision expérimentale

★ définitions

Une transformation est dite *réversible* si son évolution, renversée dans le temps est plausible.

- ◇ Il existe d'autres définitions de la réversibilité qui sont évidemment toutes équivalentes.
- ◇ Le plus important à retenir, c'est qu'il s'agit là d'une définition **intuitive** car il est question de plausibilité! Il va donc falloir faire preuve d'imagination pour déterminer si une transformation est réversible ou non : il faudra d'une part visualiser toute la transformation et ensuite inverser le film dans sa tête.

★ sources d'irréversibilité

- ◇ Les sources d'irréversibilités sont nombreuses.
- ◇ Les frottements, les dissipations d'énergie mécanique, comme les chocs. Exemple : un stylo qui tombe.
- ◇ Une non homogénéité de constitution. Exemple : de l'encre mélangé dans un verre.
- ◇ Une non homogénéité de température. Exemple : le glaçon qui fond dans l'eau.
- ◇ Une réaction chimique. Exemple : la combustion d'un bout de bois.

I.1.ii – ne pas confondre la réversibilité avec autre chose

- ◇ Il est souvent dit qu'une transformation réversible doit être « lente ». Ce n'est pas entièrement vrai, même si ce n'est pas entièrement faux.
- ◇ En fait, il faut qu'il y ait tout le temps un certain équilibre, notamment thermique.

- ◇ Si les effets thermiques sont négligeables et que seul reste l'aspect mécanique, alors la transformation peut être relativement rapide.
- ◇ « Relativement » rapide car il ne faut pas que la transformation (*ie.* le mouvement) soit **trop** rapide, sinon, les frottements interviennent.

★ quasistaticité

Une transformation est dite *quasistatique* si le système subissant la transformation est toujours en équilibre thermodynamique.

- ◇ Quelque part, il faut que cela soit suffisamment lent, surtout s'il y a des effets thermiques.

Pour qu'une transformation soit quasistatique, il **faudrait** que le système soit constamment homogène en pression et en température.

- ◇ Bien sûr une transformation quasistatique n'est pas forcément réversible.
- ◇ Contre exemple : un ressort détendu au delà de sa limite d'élasticité.

★ renversabilité

Une transformation est dite *renversible* s'il est possible, à partir de l'état final de revenir à l'état initial par une autre transformation.

- ◇ Autrement dit, une transformation est renversible si *d'une manière ou d'une autre* il est possible de revenir au début.
- ◇ Ici aussi, une transformation renversible n'est pas forcément réversible.
- ◇ Par exemple le glaçon qui fond dans l'eau : il est possible de récupérer l'eau fondue et de la regeler. Il s'agit donc bien d'une transformation renversible mais non réversible.

I.2 – Quantifier l'irréversibilité

I.2.i – une nouvelle fonction d'état

- ◇ C'est une version du second principe.

Pour tout système fermé, il existe une fonction d'état extensive notée S appelée *entropie* et en J.K^{-1} telle que, lors d'une transformation infinitésimale :

$$dS = \delta S_e + \delta S_c \quad \text{où :}$$

- δS_e est l'entropie échangée qui vaut $\delta S_e = \frac{\delta Q}{T_{\text{front}}}$ avec δQ le transfert thermique traversant la frontière du système à la température T_{front}
- δS_c est l'entropie créée qui vaut $\delta S_c = 0$ pour une transformation réversible et $\delta S_c > 0$ pour une transformation irréversible

- ◇ Remarquons tout d'abord qu'il n'est pas très facile d'interpréter microscopiquement ce qu'est l'entropie. C'est faisable (nous le ferons dans le premier chapitre), mais nous nous contenterons pour le moment de l'interprétation phénoménologique de la réversibilité.

- ◇ Rappelons en effet que les interprétations microscopiques ne sont pas intrinsèquement utiles à l'échelle macroscopique car ce ne sont que des interprétations et pas des lois en elles-mêmes.
- ◇ Nous pouvons constater que l'entropie, au contraire de l'énergie interne, est une grandeur qui peut être créée.

Il est impossible de détruire de l'entropie.

- ⊛ ne pas se tromper dans l'interprétation : il est possible de diminuer l'entropie pour un système. Mais pour ce faire, il faudra que ce système échange **plein** d'entropie avec quelqu'un d'autre !
- ◇ C'est une loi unique en son genre en physique : l'entropie ne peut pas être détruite.
- ◇ C'est cette loi qui va en fait imposer le sens des échanges énergétiques : ils devront se faire de telle sorte que l'entropie soit créée !
- ◇ Si à un moment, dans un exercice, nous trouvons $\delta S_c < 0$ ou $S_c = \int \delta S_s < 0$, alors :
 - il y a une erreur de calcul quelque part
 - la transformation envisagée n'est pas physiquement possible
- ◇ À ce stade là, il est normal de trouver cette fonction entropie bizarre, car elle l'est, bizarre : nous ne savons pas trop encore ce que c'est, ni pourquoi elle est en J.K^{-1} ni le lien avec le fait qu'une feuille ne puisse pas être déchifonnée ou que le froid réchauffe le chaud. Et pourtant ...
- ◇ Historiquement, le second principe a été « inventé » avant le premier.

I.2.ii – la question de la température de frontière

- ◇ Lorsqu'il nous faudra faire des bilans entropiques, *ie.* lorsque pour une transformation il faudra calculer ΔS , S_e , S_c , il faudra à un moment ou à un autre se poser la question de la température de frontière.

★ transformation réversible

Pour une transformation réversible, la température de frontière est égale à la température du système.

$$T_{\text{front}} = T$$

- ◇ C'est normal : s'il y a réversibilité, alors il y a quasistaticité et, donc, homogénéité de la température.

★ contact avec un thermostat

Lors d'une transformation d'un système en contact avec un thermostat, la température de la frontière est égale à la température du thermostat.

$$T_{\text{front}} = T_{\text{thst}}$$

- ◇ C'est normal aussi : le thermostat, c'est le chef des températures, c'est lui qui impose. Et il commence par sa frontière.

⊛ faire très attention à la température à la frontière et au choix du système !

- ◇ Avec un gaz – cylindre – atmosphère, le thermostat, c'est l'atmosphère, il impose donc sa température entre le cylindre et lui. Pas forcément entre le gaz et lui !

★ autres cas

- ◇ Pour les autres cas, comme par exemple celui du contact entre deux solides de température différentes, il faudra faire du cas par cas, notamment faire des hypothèses sur la température à la frontière.

I.2.iii – du point de vue du thermostat

- ◇ Lorsque nous nous intéressons exclusivement au thermostat, nous pouvons constater que la température de sa frontière est égale à sa température à lui.
- ◇ Autrement dit, en tant que système étudié, sa température est uniforme.
- ◇ Or un thermostat a un seul rôle : thermique.
- ◇ Nous pouvons donc en conclure que le thermostat est toujours en équilibre thermique avec l'extérieur, ou encore que ...

Un thermostat subit des transformations réversibles.

I.2.iv – une nouvelle transformation : l'isentropique

Une transformation adiabatique réversible est isentropique mais une transformation isentropique n'est pas forcément adiabatique réversible.

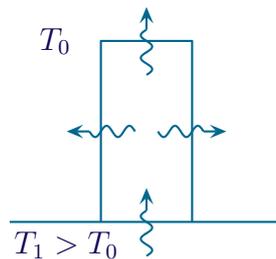
- ◇ C'est immédiat à partir du bilan entropique :

$$dS = \delta S_e + \delta S_c \stackrel{\text{adiab}}{=} \delta S_c \stackrel{\text{rév}}{=} 0 \quad \rightsquigarrow \quad dS = 0 \quad \rightsquigarrow \quad S = C^{\text{te}}$$

- ☞ *Remarque* : ne pas confondre $\Delta S = 0$ et $dS = 0$. Il est possible d'avoir une transformation non isentropique, *ie.* telle que $dS \neq 0$ mais telle que $\Delta S = 0$. C'est le cas par exemple des cycles.

⊘ ce n'est pas parce qu'une transformation est isentropique qu'elle est adiabatique réversible.

- ◇ Exemple de transformation non adiabatique et non réversible mais isentropique : un barreau métallique chauffé à sa base.



- ◇ En régime permanent stationnaire l'état du barreau n'évolue plus, donc son entropie est constante, *ie.* $dS = 0$.
- ◇ En revanche, le barreau échange de l'énergie par transfert thermique donc ce n'est pas une transformation adiabatique.
- ◇ Enfin les échanges thermiques se font des températures élevées vers les températures basses ce qui est bien irréversible.
- ◇ Ceci étant, l'auteur cherche encore et toujours une évolution **libre** et donc **spontanée** isentropique mais non adiabatique – réversible.

I.3 – Identité thermodynamique

I.3.i – une relation ...

- ◇ Considérons un système thermoélastique décrit par P, V, T :
 - l'énergie interne est une fonction d'état, *ie.* dépend de l'état du système
 - l'entropie est une fonction d'état, *ie.* dépend de l'état du système
 - l'enthalpie est une fonction d'état, *ie.* dépend de l'état du système
 - P, V et T dépendent de l'état du système
- ◇ Avec toutes ces grandeurs qui dépendent de l'état du système, il est raisonnable d'envisager le fait qu'il existe des relations entre elles, *ie.* que lorsqu'il se passe quelque chose, cela a des répercussions partout et, donc, que ces répercussions soient intrinsèquement liées.
- ◇ C'est bien le cas.

Pour toute transformation infinitésimale d'un système thermoélastique fermé et homogène, nous pouvons écrire l'identité thermodynamique :

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} dV$$

- ◇ Il s'agit là peut-être d'une des relations les plus fortes de thermodynamique puisqu'elle concerne des grandeurs *a priori* plus ou moins indépendantes.
- ◇ En fait en manipulant cette relation et en faisant des hypothèses raisonnables sur les fonction S, U, P, \dots il est possible de trouver une quantité incroyable d'autres relations !

I.3.ii – ... trouvée dans un cas particulier

- ◇ En guise d'illustration, nous allons trouver cette relation dans un cas particulier : celle de la transformation réversible.
- ◇ Considérons une transformation infinitésimale réversible d'un système thermoélastique globalement au repos et écrivons le premier principe :

$$dE_{\text{tot}} = dU = \delta Q + \delta W$$

- ◇ Dans le cas d'un système ne recevant que des travaux par forces pressantes, nous pouvons écrire $\delta W = -P_{\text{ext}} dV$. Or il y a réversibilité, donc quasistaticité, donc $P_{\text{ext}} = P$. Cela donne $\delta W = -P dV$.
- ◇ De plus, comme il y a réversibilité, $\delta S_c = 0$ et $T_{\text{front}} = T$, ce qui amène à $dS = \delta S_e = \frac{\delta Q}{T}$ puis à $\delta Q = T dS$.
- ◇ Finalement $dU = T dS - P dV$ puis, en isolant dS : $dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} dV$.
- ⊛ il ne faut surtout pas généraliser $\delta W = -P dV$ et $\delta Q = T dS$: ce n'est vrai que dans le cas ultra particulier de la transformation **réversible** !
- ◇ Il ne s'agit pas là d'une véritable démonstration, mais d'un cas particulier : rien ne dit pourquoi ce résultat est généralisable aux transformations non réversibles. Nous verrons plus tard une démonstration.

I.3.iii – les variantes : dU et dH

Pour toute transformation infinitésimale d'un système thermoélastique fermé et homogène, nous pouvons écrire les identités thermodynamiques :

$$dU = T dS - P dV \quad \text{et} \quad dH = T dS + V dP$$

- ◇ Pour dU , il suffit de l'isoler à partir de dS .
- ◇ En ce qui concerne dH , nous avons :

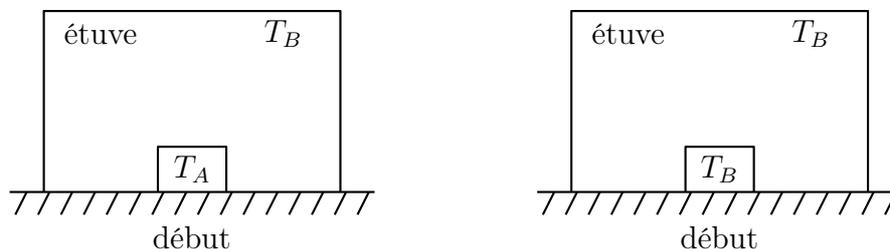
$$dH = d(U + PV) = dU + d(PV) = T dS - P dV + P dV + V dP = T dS + V dP$$

I.3.iv – utilité pratique

- ◇ Rappelons que ces relations sont valables quelles que soient les transformations. C'est ça qui constitue tout leur intérêt.
- ◇ Lorsque nous voudrions calculer l'expression de ΔS , nous pourrions faire appel à ces identités thermodynamiques.

I.4 – Un morceau de métal dans une étuve**I.4.i – situation – analyse**

- ◇ Un métal, initialement à la température T_A est mis dans une étuve à la température T_B .



- ◇ Nous allons rechercher l'état final et faire les bilans entropiques pour la pierre, l'étuve et l'univers

★ analyse

- ◇ Analyse physique. Ici l'étuve va jouer le rôle d'un thermostat en gardant sa température constante. Les grandeurs caractéristiques sont T_A , T_B et C , capacité thermique du métal.
- ◇ Analyse technique. Rien d'extraordinaire ici, nous allons suivre une phase condensée et nous allons décrire son état par sa température.



- ◇ En ce qui concerne l'état final, le métal doit être en équilibre avec l'étuve donc $T_f = T_B$.

I.4.ii – bilan entropique pour le métal

- ◇ Quel que soit le système pour lequel nous faisons un bilan entropique, nous allons toujours commencer par le plus facile. Ici, pour une phase condensée « normale », il s'agit de la variation d'entropie.

★ variation d'entropie

◇ Pour le métal, nous pouvons remarquer qu'elle est homogène aussi bien dans l'état initial que dans l'état final, nous pouvons donc écrire l'identité thermodynamique :

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} dV$$

◇ Or il s'agit d'une phase condensée pour laquelle nous négligeons toujours les effets de la dilatation, *ie.* $dV = 0$.

◇ De plus, pour une phase condensée, nous savons que $dU = C dT$.

◇ Il reste :

$$dS = C \frac{dT}{T} \quad \rightsquigarrow \quad \Delta S_{\text{mét}} = \int_{\text{début}}^{\text{fin}} C \frac{dT}{T} = C \int_{T_A}^{T_B} \frac{dT}{T}$$

◇ Et ainsi $\left(\Delta S_{\text{mét}} = C \ln \frac{T_B}{T_A} \right)$.

★ entropie échangée

◇ Écrivons l'entropie échangée à partir de son expression :

$$S_{e,\text{mét}} = \int \delta S_{e,\text{mét}} = \int \frac{\delta Q_{\text{mét}}}{T_{\text{front,mét}}}$$

◇ Il s'agit du calcul d'une entropie échangée qui n'est pas une fonction d'état. Pour ce faire il faut donc regarder la transformation réelle.

◇ Or dans la transformation réelle, le métal est en contact avec un thermostat. Nous pouvons donc dire que sa température de frontière vaut $T_{\text{front,mét}} = T_B$.

◇ Nous obtenons ainsi :

$$S_e = \int \frac{\delta Q_{\text{mét}}}{T_B} = \frac{1}{T_B} \int \delta Q_{\text{mét}} = \frac{Q_{\text{mét}}}{T_B}$$

◇ Reste à déterminer le transfert thermique $Q_{\text{mét}}$ reçu par le métal. Pour cela, rien de tel qu'un bon premier principe :

$$\Delta U_{\text{mét}} = Q_{\text{mét}} + W_{\text{mét}}$$

◇ Or le métal est indilatable donc $W_{\text{mét}} = 0$ et comme il s'agit d'un corps condensé $\Delta U = C \Delta T$.

◇ Il reste $Q_{\text{mét}} = C (T_B - T_A)$, ce qui donne $S_{e,\text{mét}} = C \frac{T_B - T_A}{T_B}$

◇ Finalement : $\left(S_{e,\text{mét}} = C \left(1 - \frac{T_A}{T_B} \right) \right)$.

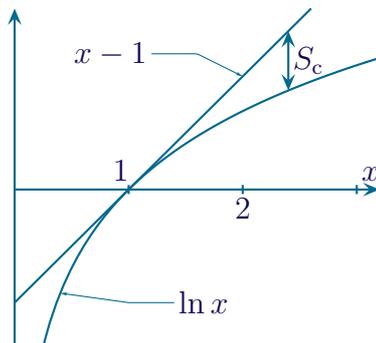
★ entropie créée

◇ Il n'y a pas de formule pour trouver directement l'entropie créée, nous devons simplement utiliser la relation du bilan, à savoir :

$$\Delta S_{\text{mét}} = S_{e,\text{mét}} + S_{c,\text{mét}} \quad \rightsquigarrow \quad S_{c,\text{mét}} = \Delta S_{\text{mét}} - S_{e,\text{mét}} = C \left(\ln \frac{T_B}{T_A} - 1 + \frac{T_A}{T_B} \right)$$

◇ Introduisons $x \stackrel{\text{not}}{=} \frac{T_A}{T_B}$.

◇ Alors l'entropie créée se réécrit $S_{c,\text{mét}} = C(x - 1 - \ln x)$ et représentons-la graphiquement.



◇ Nous pouvons constater que la transformation pour la pierre est toujours irréversible quelle que soit sa température initiale, *ie.* que l'étuve la réchauffe $x < 1$ ou la refroidisse $x > 1$. C'est normal : les transferts thermiques vont des températures élevées vers les températures basses et visionner le film à l'envers les feraient aller dans l'autre sens, *ie.* dans un sens non naturel.

◇ La seule possibilité pour que la transformation ne soit pas irréversible, c'est d'avoir $x = 1$, *ie.* d'avoir une température initiale égale à la température finale. Dans ces conditions rien ne se passe, c'est bien réversible.

I.4.iii – bilan entropique pour l'étuve

◇ Commençons là aussi par le plus facile.

★ entropie créée

◇ L'étuve est un thermostat donc elle subit une transformation réversible, *ie.* $S_{c,\text{étuve}} = 0$.

★ entropie échangée

◇ Écrivons l'expression de l'entropie échangée par l'étuve :

$$S_{e,\text{étuve}} = \int \frac{\delta Q_{\text{étuve}}}{T_{\text{front,étuve}}}$$

◇ Comme il s'agit d'un thermostat subissant une transformation réversible, nous pouvons écrire :

$$T_{\text{front,étuve}} = T_{\text{étuve}} = T_B \quad \rightsquigarrow \quad S_{e,\text{étuve}} = \int \frac{\delta Q_{\text{étuve}}}{T_B} = \frac{1}{T_B} \int \delta Q_{\text{étuve}} = \frac{Q_{\text{étuve}}}{T_B}$$

◇ Pour trouver le transfert thermique reçu par l'étuve, il n'est pas raisonnable d'écrire ici le premier principe car l'état de l'étuve ne change pas.

◇ En revanche nous savons que les échanges thermiques se font entre l'étuve et le métal : tout ce que reçoit l'un, c'est l'autre qui l'a fourni. Ainsi nous pouvons écrire $Q_{\text{mét}} = -Q_{\text{étuve}}$.

◇ Avec le résultat précédent, nous obtenons ainsi $S_{e,\text{étuve}} = -C \left(1 - \frac{T_A}{T_B} \right)$

★ variation d'entropie

◇ Avec le bilan entropique, nous trouvons ainsi :

$$\Delta S_{\text{étuve}} = S_{e,\text{étuve}} + S_{c,\text{étuve}} \quad \rightsquigarrow \quad \boxed{\Delta S_{\text{étuve}} = -C \left(1 - \frac{T_A}{T_B} \right)}$$

I.4.iv – bilan entropique pour l'univers

★ variation d'entropie

◇ L'entropie est une fonction extensive, donc :

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{mét}} + \Delta S_{\text{étuve}} = C \left(\ln \frac{T_B}{T_A} - 1 + \frac{T_A}{T_B} \right)$$

★ entropie échangée

◇ L'univers n'échange d'énergie avec personne, il est seul avec lui-même, donc : $\Delta S_{e,\text{univ}} = 0$.

★ entropie créée

◇ Par extensivité, l'entropie créée dans tout l'univers n'est autre que la somme des entropies créées dans chacune de ses parties :

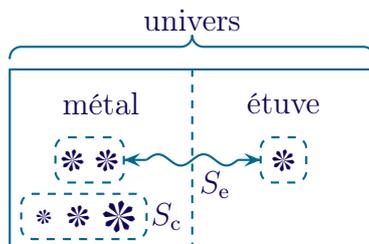
$$S_{c,\text{univ}} = S_{c,\text{mét}} + S_{c,\text{étuve}} = C \left(\ln \frac{T_B}{T_A} - 1 + \frac{T_A}{T_B} \right)$$

★ morale

◇ Faisons le bilan : $\Delta S_{\text{univ}} = S_{c,\text{univ}} > 0$

L'entropie de l'univers croît sans cesse.

◇ Nous pouvons représenter ce bilan sous la forme suivante où * représente l'entropie.



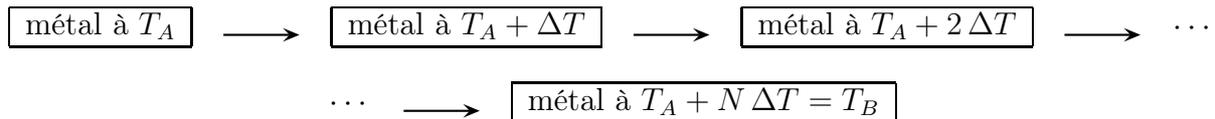
◇ Nous pouvons constater que l'entropie échangée porte bien son nom : elle passe d'un endroit à un autre, elle change de place.

◇ Finalement, nous pouvons constater qu'il est possible de diminuer l'entropie quelque part pourvu que l'entropie échangée soit suffisamment importante pour compenser la création d'entropie.

I-4.v – pareil mais en de nombreuses étapes

★ situation – notation

- ◇ Nous allons maintenant partir de la même situation initiale pour arriver à la même situation finale mais de manière différente.
- ◇ Au lieu de mettre directement le métal en contact avec un thermostat T_B , nous allons d'abord le mettre en contact avec un thermostat de température $T_A + \Delta T$.
- ◇ Une fois cette étape terminée, mettons le métal en contact avec un thermostat de température $T_A + 2 \Delta T$.
- ◇ Et ainsi de suite N fois.



- ◇ Nous avons donc :

$$T_B = T_A + N \Delta T \quad \rightsquigarrow \quad \Delta T = \frac{T_B - T_A}{N}$$

- ◇ Le but est de déterminer l'entropie créée lors de l'évolution complète.

★ entropie créée à l'étape k

- ◇ Regardons l'étape suivante :



- ◇ Nous pouvons alors reprendre les résultats précédents en faisant les changements :

$$T_A \longrightarrow T_A + k \Delta T \stackrel{\text{not}}{=} T_k = T_{k+1} - \Delta T \quad \text{et} \quad T_B \longrightarrow T_A + (k + 1) \Delta T \stackrel{\text{not}}{=} T_{k+1}$$

- ◇ Nous avons ainsi :

$$x = \frac{T_A}{T_B} \longrightarrow x = \frac{T_{k+1} - \Delta T}{T_{k+1}} = 1 - \frac{\Delta T}{T_{k+1}}$$

- ◇ Et pour l'entropie créée, avec le développement limité $\ln(1 + x) = x - \frac{x^2}{2}$:

$$\begin{aligned} S_{c,k} &= C(x - 1 - \ln x) = C \left(\cancel{x} - \frac{\Delta T}{T_{k+1}} - \cancel{x} - \ln \left(1 - \frac{\Delta T}{T_{k+1}} \right) \right) \\ &\stackrel{\text{DL}}{=} C \left(-\frac{\Delta T}{T_{k+1}} - \left(-\frac{\Delta T}{T_{k+1}} - \frac{1}{2} \frac{(\Delta T)^2}{T_{k+1}^2} \right) \right) \\ &= \frac{C}{2} \frac{(\Delta T)^2}{T_{k+1}^2} \end{aligned}$$

- ◇ Le résultat est positif, ce qui est rassurant pour une entropie créée.

★ entropie créée au total

◇ Nous avons :

$$S_c = \sum_k S_{c,k} = \sum_k \frac{C}{2} \frac{(\Delta T)^2}{T_{k+1}^2}$$

◇ En notant T_{\min} la plus petite des températures entre T_A et T_B , nous pouvons majorer l'entropie créée par :

$$\frac{C}{2} \frac{(\Delta T)^2}{T_{k_1}^2} \leq \frac{C}{2} \frac{(\Delta T)^2}{T_{\min}^2} \quad \rightsquigarrow \quad S_c \leq \sum_k \frac{C}{2} \frac{(\Delta T)^2}{T_{\min}^2}$$

◇ Nous arrivons ainsi à :

$$S_c \leq N \frac{C}{2} \frac{(\Delta T)^2}{T_{\min}^2} \quad \rightsquigarrow \quad S_c \leq \frac{C}{2} \frac{(T_B - T_A)^2}{T_{\min}^2} \times \frac{1}{N}$$

◇ Or, par principe même de l'entropie créée $S_c \geq 0$.

◇ Nous pouvons donc en conclure que pour N tendant vers l'infini, *ie.* pour un très grand nombre d'étapes, l'entropie créée tend vers 0. La transformation devient réversible.

◇ Cela semble, finalement, assez naturel : quand la température de l'étuve évolue très très lentement de telle sorte que le métal soit tout le temps à l'équilibre avec l'étuve, nous ne voyons qu'une évolution simultanée entre les deux. C'est donc tout à fait plausible dans un sens comme dans l'autre.

I.5 – Variation d'entropie pour les gaz parfaits

◇ Il s'agit de montrer dans ce paragraphe à quel point l'identité thermodynamique permet des calculs rapides.

I.5.i – quelques transformations iso

★ isochore

◇ Regardons la transformation :



◇ Écrivons l'identité thermodynamique pour cette transformation :

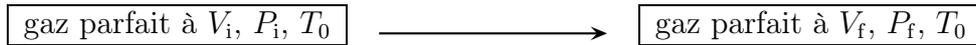
$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} dV \stackrel{\text{isov}}{=} \frac{dU}{T} \stackrel{\text{GP}}{=} \frac{C_V dT}{T}$$

◇ Nous obtenons ainsi :

$$\Delta S = \int C_V \frac{dT}{T} = C_V \ln \frac{T_f}{T_i} \stackrel{\text{GP}}{=} C_V \ln \frac{P_f}{P_i}$$

★ **isotherme**

◇ Regardons la transformation :



◇ Écrivons l'identité thermodynamique pour cette transformation :

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} dV \stackrel{\text{GP}}{=} \frac{C_V dT}{T} + \frac{P}{T} dV \stackrel{\text{isoT}}{=} \frac{P}{T} dV \stackrel{\text{GP}}{=} \frac{nR dV}{V}$$

◇ Nous obtenons ainsi :

$$\Delta S = \int nR \frac{dV}{V} = nR \ln \frac{V_f}{V_i} \stackrel{\text{GP}}{=} nR \ln \frac{P_i}{P_f}$$

★ **isobare**

◇ Regardons la transformation :



◇ Comme cette fois c'est la pression qui est bien connue, utilisons plutôt l'identité thermodynamique qui parle de la pression :

$$dH = T dS + V dP \stackrel{\text{isoP}}{=} T dS \rightsquigarrow dS = \frac{dH}{T} \stackrel{\text{GP}}{=} \frac{C_P dT}{T}$$

◇ Nous obtenons ainsi :

$$\Delta S = \int C_P \frac{dT}{T} = C_P \ln \frac{T_f}{T_i} \stackrel{\text{GP}}{=} C_P \ln \frac{V_i}{V_f}$$

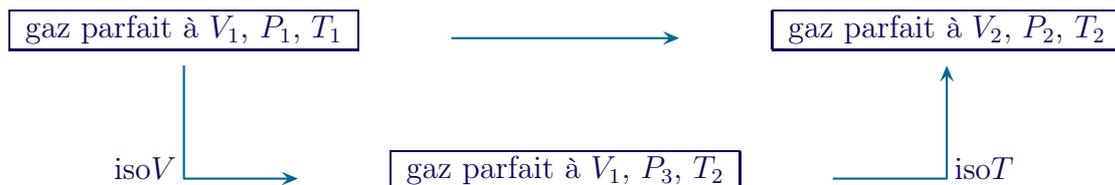
★ **morale – transformation quelconque**

◇ Aucun de ces résultats n'est à savoir par cœur : il faut les retrouver à chaque fois que c'est nécessaire.

◇ Remarquons à quel point l'utilisation de l'identité thermodynamique est simple et facile.

◇ Si la transformation n'est ni isotherme, ni isobare, ni isochore, alors il suffit de combiner deux de ces transformations pour obtenir le résultat souhaité.

◇ Par exemple :



◇ Nous avons alors, avec les variables intéressantes :

$$\Delta S = \Delta S_{\text{isoV}} + \Delta S_{\text{isoT}} = n c_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

I.5.ii – la transformation isentropique : un cas particulier déjà vu

★ tout en même temps

◇ Nous pouvons envisager une transformation quelconque d'un gaz parfait.

$$\boxed{\text{gaz parfait à } V_1, P_1, T_1} \longrightarrow \boxed{\text{gaz parfait à } V_2, P_2, T_2}$$

◇ Ainsi l'identité thermodynamique s'écrit :

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} dV \stackrel{\text{GP}}{=} n c_V \frac{dT}{T} + n R \frac{dV}{V} = \frac{n R}{\gamma - 1} \frac{dT}{T} + n R \frac{dV}{V}$$

◇ Et ainsi, en sommant les variations infinitésimales :

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int \left(\frac{n R}{\gamma - 1} \frac{dT}{T} + n R \frac{dV}{V} \right) = \frac{n R}{\gamma - 1} \int \frac{dT}{T} + n R \int \frac{dV}{V} \\ &= \frac{n R}{\gamma - 1} \ln \frac{T_2}{T_1} + n R \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{n R}{\gamma - 1} \left(\ln \frac{T_2}{T_1} + (\gamma - 1) \ln \frac{V_2}{V_1} \right) \\ &= \frac{n R}{\gamma - 1} \ln \frac{T_2 V_2^{\gamma-1}}{T_1 V_1^{\gamma-1}} = \frac{n R}{\gamma - 1} \ln \frac{P_2 V_2^\gamma}{P_1 V_1^\gamma} \end{aligned}$$

★ une nouvelle condition pour la loi de LAPLACE

◇ Dans le cas d'une transformation isentropique, alors $dS = 0$ et quel que soit l'instant de la transformation, $\Delta S = 0$.

◇ Cela nous amène à :

$$0 = \frac{n R}{\gamma - 1} \ln \frac{P_2 V_2^\gamma}{P_1 V_1^\gamma} \quad \rightsquigarrow \quad P_2 V_2^\gamma = P_1 V_1^\gamma \quad \rightsquigarrow \quad P V^\gamma = C^{\text{te}}$$

Un gaz parfait subissant une transformation adiabatique réversible obéit à la loi de LAPLACE.

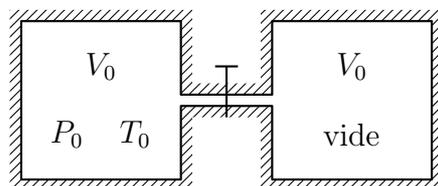
I.6 – Décomposition des détente

I.6.i – la détente de JOULE – GAY-LUSSAC

★ entropie créée lors de la détente usuelle avec un gaz parfait

◇ Rappelons le protocole.

◇ Deux enceintes de même volume, l'une est initialement vide. L'autre contient un gaz que nous allons considérer parfait. Le robinet est ouvert.



- ◇ Nous savons que, pour cette détente, quel que soit ce qui est à l'intérieur des enceintes, nous avons $\Delta U = 0$.
- ◇ Dans le cas d'un gaz parfait, cela donne en particulier $\Delta T = 0$.
- ◇ Le gaz parfait subit donc une transformation que nous pouvons résumer sous la forme :

$$\boxed{\text{gaz parfait à } V_0, T_0} \longrightarrow \boxed{\text{gaz parfait à } 2V_0, T_f \stackrel{\text{GP}}{=} T_0}$$

🕒 variation d'entropie

- ◇ Pour déterminer ΔS , nous ne sommes pas obligé de respecter la transformation (ici la détente dans le vide).
- ◇ En regardant uniquement les points initial et final de cette transformation, nous pouvons constater que seul le volume varie ici.
- ◇ Dans ces conditions l'identité thermodynamique donne :

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} dV \stackrel{\text{GP}}{=} \frac{C_V dT}{T} + nR \frac{dV}{V} \rightsquigarrow \Delta S = \int dS = \int nR \frac{dV}{V} = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

- ◇ Finalement $\boxed{\Delta S = nR \ln 2}$.

🕒 entropie échangée

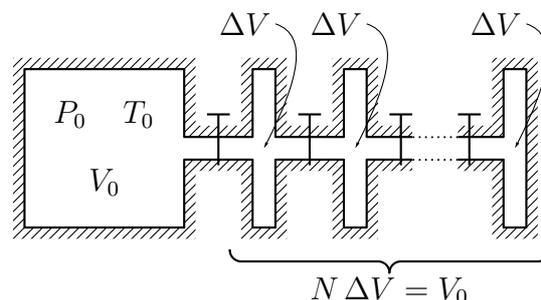
- ◇ Ici le gaz est thermiquement isolé, il ne reçoit aucune énergie par transfert thermique, donc $\boxed{S_e = 0}$

🕒 entropie créée

- ◇ Le bilan donne immédiatement $S_c = \Delta S - S_e$ soit $\boxed{S_c = nR \ln 2}$.
- ◇ Nous pouvons constater que l'entropie créée est strictement positive, ce qui signifie que l'évolution est bien fondamentalement irréversible.
- ◇ C'est normal : le film à l'envers nous montrerait un gaz qui rentrerait dans l'une des deux enceintes laissant l'autre vide, ce qui n'est évidemment pas plausible.

★ nouveau protocole expérimental

- ◇ Considérons cette fois la même détente, mais en N étapes.



- ◇ Les robinets sont ouverts successivement et l'équilibre est atteint avant d'ouvrir le suivant.
- ◇ Pour chaque étape, il s'agit d'une détente de JOULE – GAY-LUSSAC, donc nous pouvons résumer l'évolution sous la forme suivante.

$$\boxed{\text{gaz à } T_0, V_0} \longrightarrow \boxed{\text{gaz à } T_0, V_0 + \Delta V} \longrightarrow \boxed{\text{gaz à } T_0, V_0 + 2\Delta V} \longrightarrow \dots$$

$$\dots \longrightarrow \boxed{\text{gaz à } T_0, V_0 + N\Delta V = 2V_0}$$

★ nouvelle entropie créée

🕒 pour une étape

◇ Considérons l'étape suivante.



◇ Comme il s'agit d'une détente de JOULE – GAY-LUSSAC, nous pouvons reprendre le résultat obtenu précédemment, à savoir :

$$S_{c,k} = n R \ln \frac{V_{k+1}}{V_k}$$

🕒 pour toutes les étapes

◇ Il suffit de sommer toutes les contributions :

$$\begin{aligned} S_c &= S_{c,0} + S_{c,2} + \dots + S_{c,N-1} = n R \ln \frac{V_1}{V_0} + n R \ln \frac{V_2}{V_1} + \dots + n R \ln \frac{V_N}{V_{N-1}} \\ &= n R \left(\ln \frac{V_1}{V_0} + \ln \frac{V_2}{V_1} + \dots + \ln \frac{V_N}{V_{N-1}} \right) = n R \ln \left(\frac{\cancel{V_1}}{V_0} \times \frac{\cancel{V_2}}{\cancel{V_1}} \times \dots \times \frac{V_N}{\cancel{V_{N-1}}} \right) \\ &= n R \ln \frac{V_N}{V_0} = n R \ln 2 \end{aligned}$$

◇ Non seulement le résultat reste strictement positif, mais en plus l'entropie créée est la même quel que soit le nombre d'étape.

◇ C'est normal. En filmant l'évolution complète et en projetant à l'envers, il n'est pas concevable que voir le gaz s'enlever d'une enceinte, aussi petite soit-elle.

Décomposer une transformation en une multitude d'étapes, même infimes, ne garantit pas de tendre vers la réversibilité.

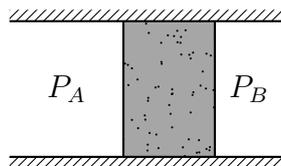
◇ Repensons à la feuille que nous déchirons lentement : c'est très lent, chaque arrachage de fibre est infime, mais ce n'est clairement pas réversible.

I.6.ii – la détente de JOULE – THOMSON

★ entropie créée lors de la détente usuelle avec un gaz parfait

◇ Rappelons le protocole.

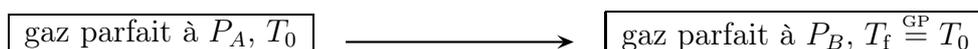
◇ Il s'agit d'une canalisation calorifugée dans laquelle circule lentement un gaz et au milieu de laquelle il y a un milieu poreux.



◇ Nous savons que, pour cette détente, quel que soit ce qui circule, nous avons $\Delta H = 0$.

◇ Dans le cas d'un gaz parfait, cela donne en particulier $\Delta T = 0$.

◇ Le gaz parfait subit donc une transformation que nous pouvons résumer sous la forme :



🌀 variation d'entropie

- ◇ Comme pour la détente de JOULE – GAY-LUSSAC, nous n'allons pas reprendre la transformation réelle pour calculer la variation d'entropie.
- ◇ Comme nous savons que l'enthalpie est particulièrement bien adaptée pour l'étude de cette détente, utilisons l'identité thermodynamique associée :

$$dH = T dS + V dP \quad \rightsquigarrow \quad dS = \frac{dH}{T} - \frac{V}{T} dP \stackrel{\text{GP}}{=} \frac{C_P dT}{T} - n R \frac{dP}{P}$$

- ◇ Et ainsi :

$$\Delta S = \int dS = \int -n R \frac{dP}{P} = -n R \ln \frac{P_f}{P_i}$$

- ◇ Finalement $\Delta S = n R \ln \frac{P_B}{P_A}$.

🌀 entropie échangée

- ◇ Ici aussi le gaz est thermiquement isolé donc $S_e = 0$

🌀 entropie créée

- ◇ Le bilan donne immédiatement $S_c = \Delta S - S_e$ soit $S_c = n R \ln \frac{P_A}{P_B}$.

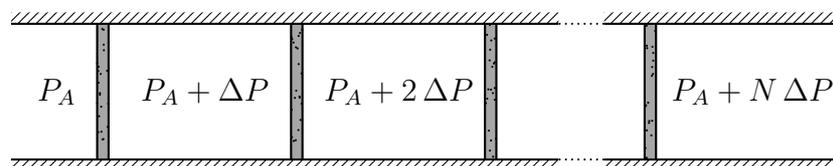
- ◇ Nous savons que cette entropie est obligatoirement positive.

- ◇ Ici, cela nous **apprend** que $P_A > P_B$.

- ◇ Nous pouvons nous en douter d'après le nom de l'expérience, mais force est de constater que nous n'avons jamais eu besoin de cette relation à quelque moment que ce soit.

★ nouveau protocole expérimental

- ◇ Considérons cette fois la même détente, mais en N étapes.



- ◇ Pour chaque étape, il s'agit d'une détente de JOULE – THOMSON, donc nous pouvons résumer l'évolution sous la forme suivante.



★ nouvelle entropie créée

🕒 pour une étape

◇ Considérons l'étape suivante.



◇ Comme il s'agit d'une détente de JOULE – THOMSON, nous pouvons reprendre le résultat obtenu précédemment, à savoir :

$$S_{c,k} = n R \ln \frac{P_k}{P_{k+1}}$$

🕒 pour toutes les étapes

◇ Sommons là aussi toutes les contributions :

$$\begin{aligned} S_c &= S_{c,0} + S_{c,2} + \dots + S_{c,N-1} = n R \ln \frac{P_0}{P_1} + n R \ln \frac{P_1}{P_2} + \dots + n R \ln \frac{P_{N-1}}{P_N} \\ &= n R \left(\ln \frac{P_0}{P_1} + \ln \frac{P_1}{P_2} + \dots + \ln \frac{P_{N-1}}{P_N} \right) = n R \ln \left(\frac{P_0}{\cancel{P_1}} \times \frac{\cancel{P_1}}{\cancel{P_2}} \times \dots \times \frac{\cancel{P_{N-1}}}{P_N} \right) \\ &= n R \ln \frac{P_0}{P_N} = n R \ln \frac{P_A}{P_B} \end{aligned}$$

◇ Comme pour la détente de JOULE – GAY-LUSSAC, nous constatons que pour cette détente, l'entropie créée reste strictement positive quel que soit le nombre d'étapes.

◇ Cette fois aussi, c'est normal. En filmant l'évolution complète et en projetant à l'envers, il n'est pas concevable de voir le gaz « remonter les pressions » car les milieux poreux agissent comme une sorte de frein.

II – Le principe d'évolution

II.1 – Le cœur du second principe

II.1.i – autre version

À tout système fermé \mathcal{S} est associée une fonction d'état extensive appelée *entropie* et notée S telle que **pour un système isolé** :

- l'entropie augmente
- l'entropie est maximale à l'équilibre

II.1.ii – lecture

◇ Cet énoncé semble ne rien dire de particulier et pourtant, son contenu est très dense.

★ tout système fermé

◇ Les restrictions sont usuelles :

- il faut un système de taille non microscopique
- pas d'échange thermique par rayonnement

◇ En plus en ce qui nous concerne, nous nous limiterons à des systèmes thermoélastiques.

★ une fonction d'état extensive

◇ C'est donc une fonction qui peut se calculer à partir d'une simple photo!

◇ Lorsque nous chercherons ses variations entre deux états d'équilibres, il sera possible d'inventer n'importe quelle évolution fictive, aussi improbable soit-elle, de manière à pouvoir faire des calculs simples. Il faudra juste veiller à respecter les points de départ et d'arrivée.

◇ Quant au fait que cette fonction soit extensive, cela permettra de séparer le système en plusieurs morceaux afin de n'avoir affaire (en général) qu'à des systèmes thermoélastiques simples.

★ l'entropie augmente pour un système isolé

◇ C'est véritablement ici que la flèche du temps apparaît.

◇ L'entropie ne peut pas décroître si et seulement le système est isolé (pas d'échange d'énergie sous quelque forme que ce soit, ni travail $W = 0$ ni transfert thermique $Q = 0$).

◇ Nous savons déjà pourquoi en reprenant l'expression du bilan entropique :

$$\Delta S = S_e + S_c \quad \rightsquigarrow \quad \Delta S = S_c \geq 0 \quad \text{pour} \quad S_e = 0$$

◇ Si l'entropie d'un système isolé ne peut qu'augmenter, c'est dû au fait qu'il est impossible de détruire l'entropie : il n'est possible que de la créer ou de l'échanger.

◇ Le seul système véritablement isolé, c'est l'univers. Autrement dit :

$$\Delta S_{\text{univers}} = S_{c,\text{univers}} \geq 0$$

★ l'entropie est maximale à l'équilibre pour un système isolé

- ◇ De ce point qui peut paraître logique compte-tenu de ce qui précède (l'entropie d'un système isolé augmente), nous allons déjà pouvoir en déduire une information importante.
- ◇ Imaginons que l'univers soit constamment en équilibre. Alors $\Delta S_{\text{univers}} = 0$.
- ◇ Sauf que l'univers est constitué du système et de l'extérieur. Or, par supposition, l'univers est en constamment en équilibre, donc le système et l'extérieur sont eux aussi constamment à l'équilibre.
- ◇ Cela n'est ni plus ni moins qu'une transformation réversible!
- ◇ Autrement dit, $S_{c,\text{univers}} = 0$ pour une transformation réversible.

II.2 – Évolution d'un système

II.2.i – température thermodynamique

- ◇ Tout comme il existe plusieurs masses (la masse grave et la masse inertielle), il existe plusieurs définitions de la température.

★ plusieurs définitions de la température

La *température absolue* d'un corps est définie à partir de l'équilibre thermique avec un gaz parfait obéissant à l'équation d'état $PV = nRT$.

La *température cinétique* d'un corps est définie à partir de l'agitation thermique de ses constituants élémentaires.

- ◇ Nous verrons la définition exacte plus tard.

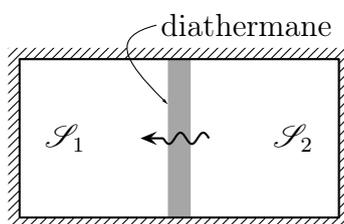
La *température thermodynamique* est définie à partir de fonctions d'états thermodynamiques.

★ lien entre ces définitions

- ◇ Évidemment ces différentes définitions ont été **choisies** pour être équivalentes.
- ◇ Ces différentes définitions existent car elles n'ont pas le même rôle : les températures absolue et cinétique sont plutôt utilisées de manière expérimentale, alors que la température thermodynamique est d'un usage plus théorique.

★ expérience de pensée

- ◇ Considérons l'enceinte rigide thermiquement isolée ci-dessous.



- ◇ L'enceinte est séparée en deux par une paroi immobile diathermane et envisageons une évolution infinitésimale de l'ensemble.
- ◇ Le premier principe va s'écrire, puisque l'ensemble est globalement au repos :

$$dE_{\text{tot}} = dU = \delta Q + \delta W \stackrel{\text{isolé}}{=} 0 \stackrel{\text{ext}}{=} dU_1 + dU_2 \quad \rightsquigarrow \quad dU_1 = -dU_2$$

- ◇ De plus, le second principe, pour ce système isolé permet d'écrire :

$$dS \stackrel{\text{ext}}{=} dS_1 + dS_2 \stackrel{\text{isolé}}{>} 0 \quad \rightsquigarrow \quad dS_1 > -dS_2$$

- ◇ Supposons que dans ce cas précis $dU_1 > 0$, alors, d'après le premier principe appliqué à \mathcal{S}_1 :

$$dU_1 = \delta W_1 + \delta Q_1 > 0$$

- ◇ Le système \mathcal{S}_1 a effectivement reçu de l'énergie par transfert thermique.
- ◇ De plus :

$$\begin{cases} dS_1 > -dS_2 \\ dU_1 = -dU_2 > 0 \end{cases} \quad \rightsquigarrow \quad \frac{dS_1}{dU_1} > \frac{dS_2}{dU_2}$$

- ◇ Posons (provisoirement) $\frac{1}{T_{\text{thd}}} = \frac{dS}{dU}$.

- ◇ Nous trouvons alors :

$$\frac{1}{T_{\text{thd},1}} > \frac{1}{T_{\text{thd},2}} \quad \rightsquigarrow \quad T_{\text{thd},1} < T_{\text{thd},2}$$

Les transferts thermiques par conduction vont des zones de températures élevées aux températures basses.

- ◇ Et ça, nous l'avons retrouvé à partir de $dS_{\text{isolé}} > 0$!

II.2.ii – pression thermodynamique

★ plusieurs définitions de la pression

- ◇ Il existe là aussi plusieurs définitions de la pression.

La *pression mécanique* est définie à partir de la force exercée sur une surface s : $F = P s$ en norme.

La *pression cinétique* est définie à partir du mouvement microscopique des molécules.

- ◇ Nous verrons la définition plus tard.

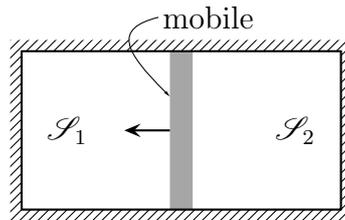
La *pression thermodynamique* est définie à partir de fonctions d'états thermodynamiques.

★ **lien entre ces définitions**

- ◇ Si nous avons toujours bien $P_{\text{méca}} = P_{\text{thd}}$, et c'est fait exprès, en revanche, nous n'aurons pas toujours $P_{\text{méca}} = P_{\text{cin}}$.
- ◇ En effet, la pression au niveau macroscopique n'est pas due uniquement au mouvement des molécules mais aussi à leurs interactions. Nous verrons tout cela plus tard.

★ **expérience de pensée**

- ◇ Considérons l'enceinte rigide thermiquement isolée ci-dessous dans laquelle la paroi est mobile.



- ◇ Les deux enceintes sont initialement à la même température et la paroi mobile est calorifugée de sorte qu'il n'y ait pas de transfert thermique.
- ◇ La conservation du volume total s'écrit :

$$dV = 0 \stackrel{\text{ext}}{=} dV_1 + dV_2 \quad \rightsquigarrow \quad dV_1 = -dV_2$$

- ◇ De plus, le second principe, pour ce système isolé permet d'écrire :

$$dS \stackrel{\text{ext}}{=} dS_1 + dS_2 \stackrel{\text{isolé}}{>} 0 \quad \rightsquigarrow \quad dS_1 > -dS_2$$

- ◇ Supposons que dans ce cas précis $dV_1 > 0$, alors :

$$\begin{cases} dS_1 > -dS_2 \\ dV_1 = -dV_2 > 0 \end{cases} \quad \rightsquigarrow \quad \frac{dS_1}{dV_1} > \frac{dS_2}{dV_2}$$

- ◇ Posons (provisoirement) $\frac{P_{\text{thd}}}{T_{\text{thd}}} = \frac{dS}{dU}$.

- ◇ Nous trouvons alors, puisque les températures sont initialement les mêmes :

$$\frac{P_{\text{thd},1}}{T_{\text{thd},1}} > \frac{P_{\text{thd},2}}{T_{\text{thd},2}} \quad \rightsquigarrow \quad P_{\text{thd},1} > P_{\text{thd},2}$$

- ◇ Nous trouvons finalement une loi relativement intuitive : c'est le compartiment dont la pression est la plus élevée qui va augmenter de volume.
- ◇ Et ça, nous l'avons retrouvé à partir de $dS_{\text{isolé}} > 0$!

II.2.iii – morale

- ◇ C'est l'inégalité $dS \stackrel{\text{isolé}}{>} 0$ qui nous a conduit à $T_1 < T_2$ et à $P_1 > P_2$.
- ◇ $dS \stackrel{\text{isolé}}{>} 0$ est le véritable fondement de la définition de la flèche du temps pour un système isolé.
- ◇ Autrement dit, quel que soit le temps t' qui s'écoule, par rapport au temps usuel t , nous avons $\frac{dt'}{dt} > 0$.
- ◇ S'il n'est pas possible de faire des voyages dans le passé, il est en revanche possible de faire des voyages dans le futur ! Voyages qui ont déjà été fait d'ailleurs par les astronautes, les pilotes de chasses ...

- ◇ En effet, en voyageant « vite » le temps ne s'écoule plus de la même manière, il s'écoule plus lentement. Si à l'échelle humaine c'est imperceptible (quelques microsecondes), pour des applications de précision (telles que le positionnement par GPS), il est indispensable d'en tenir compte.

II.3 – L'origine de l'identité thermo

II.3.i – des grandeurs dépendant de nombreux paramètres

- ◇ En physique, les relations obtenus font très souvent intervenir de nombreux paramètres.
- ◇ Quand l'un est exprimé en fonction des autres, cela donne une fonction de plein de variables.
- ◇ Par exemple, pour la portée d'un tir effectué à partir du sol dans le champ de pesanteur sans frottement nous avons trouvé une portée de $x_p = \frac{v_0^2 \sin(2\alpha)}{g}$.
- ◇ Cette portée est donc fonction de v_0 , α et g .
- ◇ Jusqu'à présent nous ne nous étions pas posé trop de questions car tous les paramètres étaient indépendants, ce qui est le cas dans l'exemple de la portée où il est possible de changer l'un sans changer les autres.
- ◇ En thermodynamique le problème va être différent quand il s'agira de travailler avec P , V et T car ces trois paramètres **ne sont pas indépendants**.
- ◇ Ainsi, une dérivée, par exemple $\frac{dx_p}{d\alpha}$, revenait à calculer le rapport entre la variation dx_p existant pour une variation **quelconque** $d\alpha$ de l'angle α .
- ◇ Or, en thermodynamique, une variation dT de température va obligatoirement influencer les autres paramètres.
- ◇ Il sera donc obligatoire de préciser pour une dérivée si la variation dT est absolument quelconque, ou si elle se fait à volume constant ou à pression constante :

$$\frac{dU}{dT} \neq \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V \neq \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_P$$

II.3.ii – interlude mathématique : différencier une fonction à plusieurs variables

- ◇ Lorsque nous avons affaire à des fonctions de plusieurs variables, nous n'allons plus trop nous occuper des dérivées, mais plutôt de leurs différentielles, *ie.* de leurs variations infinitésimales.

Pour une fonction de deux variables $f(x,y)$, la différentielle s'écrit :

$$df = \left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_y dx + \left. \frac{\partial f}{\partial y} \right|_x dy$$

- ◇ Cette expression signifie simplement qu'une variation df de f est la superposition de deux variations élémentaires :
 - l'une due à la variation de x quand y est constant : $\left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_y dx$
 - l'autre due à la variation de y quand x est constant : $\left. \frac{\partial f}{\partial y} \right|_x dy$
- ◇ Par exemple pour la pression d'un gaz parfait :

$$P = \frac{nRT}{V} \quad \rightsquigarrow \quad dP = -\frac{nRT}{V^2} dV + \frac{nR}{V} dT$$

II-3-iii – retrouver dS

★ définitions

◇ Définissons d'abord température et pression thermodynamiques.

La *température thermodynamique* d'un système est défini par :

$$\left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_V = \frac{1}{T}$$

La *pression thermodynamique* d'un système est défini par :

$$\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_U = \frac{P}{T}$$

◇ Cela précise ce que nous avons introduit précédemment.

★ l'identité thermodynamique

◇ Écrivons la différentielle de l'entropie :

$$dS = \left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_V dU + \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_U dV \quad \rightsquigarrow \quad dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} dV$$

◇ Cette fois l'identité thermodynamique a été montrée ... à partir de définitions. Mais c'est déjà ça.

★ lecture

◇ Si nous pouvons écrire la différentielle de l'entropie sous cette forme, cela signifie que l'entropie est fonction de U et V .

Les variables naturelles de l'entropies sont U et V .

◇ L'identité thermodynamique de l'énergie interne s'écrit $dU = T dS - P dV$.

◇ Cela signifie, entre autre que :

$$\left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_V = T \quad \text{et} \quad \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_S = -P$$

Les variables naturelles de l'énergie interne sont S et V .

◇ L'identité thermodynamique de l'enthalpie s'écrit $dH = T dS + V dP$.

◇ Ici, nous avons :

$$\left. \frac{\partial H}{\partial S} \right|_P = T \quad \text{et} \quad \left. \frac{\partial H}{\partial P} \right|_S = +V$$

Les variables naturelles de l'enthalpie sont S et P .

◇ Comme nous pouvons l'imaginer, ces fonctions ne seront pas forcément très pratiques à manipuler car les variables naturelles font intervenir l'entropie.

- ◇ Or il est expérimentalement difficile de faire en sorte qu'un système évolue à entropie constante (de manière à contrôler le paramètre S).
- ◇ C'est pourquoi d'autres fonctions F et G verront le jour de sorte que leurs variables naturelles soient respectivement T et V d'une part et T et P d'autre part.

II.4 – Une fonction caractéristique

II.4.i – l'entropie sait tout

- ◇ Imaginons que nous connaissions la fonction $S(U,V)$.
- ◇ Alors à partir des deux relations $\frac{\partial S}{\partial U}|_V = \frac{1}{T}$ et $\frac{\partial S}{\partial V}|_U = \frac{P}{T}$, nous pouvons retrouver pour ce système les deux relations fondamentales en thermodynamique :
 - l'équation d'état
 - l'aspect énergétique

La connaissance de la fonction $S(U,V)$ donne accès à la connaissance totale du système.

- ◇ En fait, en thermostatique, le but est de trouver cette fonction à partir d'une description microscopique du système. Cela nécessite un peu de calcul, mais une fois obtenue, tout devient très facile : « yapuka » dériver.

II.4.ii – exemple pour le gaz parfait

- ◇ Une étude basée sur la description microscopique du gaz parfait permet d'aboutir à la fonction entropie :

$$S(U,V) = S_0 + n C_{V,m} \ln \frac{U}{U_0} + n R \ln \frac{V}{V_0}$$

- ◇ Dans l'expression précédente $S(U_0, V_0) \stackrel{\text{not}}{=} S_0$ est un état de référence.

★ première relation

- ◇ Exprimons la température thermodynamique de ce gaz parfait :

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U}|_V = \frac{n C_{V,m}}{U} \quad \rightsquigarrow \quad U = n C_{V,m} T$$

- ◇ Nous retrouvons alors que, pour un gaz parfait :
 - l'énergie interne ne dépend que de la température
 - $\Delta U = n C_{V,m} \Delta T$

★ deuxième relation

- ◇ Exprimons la pression thermodynamique de ce gaz parfait :

$$\frac{P}{T} = \frac{\partial S}{\partial V}|_U = \frac{n R}{V} \quad \rightsquigarrow \quad P V = n R T$$

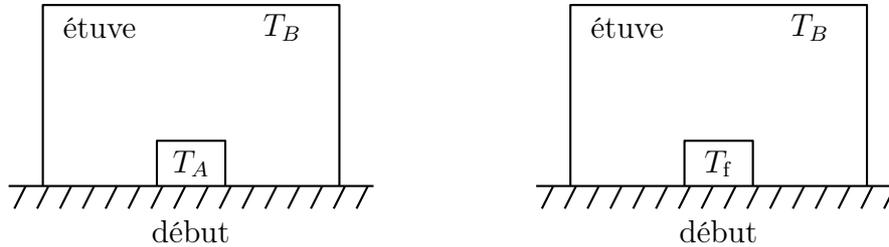
- ◇ Faut-il vraiment commenter la profondeur et la masse de connaissances contenue dans l'expression de la fonction entropie ?

II.5 – L'équilibre d'après le second principe

II.5.i – exemple de l'échange thermique

★ rappel d'un dispositif

◇ Reprenons le morceau de métal dans l'étuve.



◇ Considérons qu'à l'état final, la température ne soit plus *a priori* T_B mais soit T_f .

◇ Le second principe doit pouvoir nous dire quelle est cette température.

★ analyse

◇ Le second principe dit qu'un système **isolé** est à l'équilibre lorsque son entropie est maximale.

◇ Or ici le morceau de métal n'est **pas** un système isolé, il n'est donc pas possible de lui appliquer le second principe.

◇ En revanche l'univers, lui, est bien isolé.

◇ Pour l'univers, l'entropie finale vaut, par définition : $S_{f,\text{univers}} = S_{i,\text{univers}} + \Delta S_{\text{univers}}$.

◇ Dans ces conditions, l'entropie finale de l'univers sera maximale quand $\Delta S_{\text{univers}}$ sera lui aussi maximale.

◇ Nous avons montré que $\Delta S_{\text{univers}} = S_{c,\text{métal}}$; cherchons maintenant quelle sera la température T_f lorsque l'équilibre sera atteint, *ie.* quelle température maximise l'entropie créée dans le métal.

II.5.ii – température d'équilibre

★ écriture de l'entropie de l'univers

◇ Tout se passe dans le métal.

$$\boxed{\text{métal à } T_A} \xrightarrow[\text{thermostat}]{W = 0, Q \neq 0} \boxed{\text{métal à } T_f}$$

◇ L'entropie créée dans le métal vaut $S_{c,\text{métal}} = \Delta S_{\text{métal}} - S_{e,\text{métal}}$.

◇ Pour la variation d'entropie, cela donne :

$$dS_{\text{métal}} = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} dV = \frac{C dT}{T} \quad \rightsquigarrow \quad \Delta S_{\text{métal}} = \int_{T_A}^{T_f} \frac{C dT}{T} = C \ln \frac{T_f}{T_A}$$

◇ Quant à l'entropie échangée, puisqu'il y a contact avec un thermostat, $T_{\text{front}} = T_B$ et :

$$S_{e,\text{métal}} = \int \delta S_e = \int \frac{\delta Q_{\text{métal}}}{T_B} = \frac{Q_{\text{métal}}}{T_B}$$

◇ Et comme le principe donne $\Delta U_{\text{métal}} = Q$ nous obtenons finalement $S_{e,\text{métal}} = \frac{C(T_f - T_A)}{T_B}$.

◇ Ainsi l'entropie créée s'écrit $S_{c,\text{métal}} = C \ln \frac{T_f}{T_A} - C \frac{T_f - T_A}{T_B}$.

★ un résultat prévisible

- ◇ L'équilibre sera tel que l'entropie créée soit maximale.
- ◇ Comme $S_{c,\text{métal}} \xrightarrow{T_f \rightarrow 0} -\infty$ et $S_{c,\text{métal}} \xrightarrow{T_f \rightarrow +\infty} -\infty$, l'extremum trouvé sera un maximum.
- ◇ Calculons la dérivée.

$$\frac{dS_{c,\text{métal}}}{dT_f} = C \frac{1}{T_{\text{inf } f}} - C \frac{1}{T_B} = C \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_B} \right)$$

- ◇ Nous pouvons alors constater que le maximum est atteint en $T_f = T_B$, ce qui signifie que, d'après le second principe, la température finale, celle pour laquelle il y aura « équilibre », c'est lorsque les températures sont égales.
- ◇ Voilà ce qui justifie la définition de l'équilibre thermique.

II.6 – Morale finale

- ◇ Le second principe est véritablement un principe d'évolution car nous avons vu qu'il permet :
 - de relier le sens des transferts énergétiques aux différences entre paramètres d'état
 - de trouver la relation qu'il doit y avoir pour que deux systèmes soient en équilibre
- ◇ Et tout cela grâce à une fonction étrange, l'entropie !
- ◇ En chimie, toutes les lois d'évolution du style « Lors d'une estérification, en ajoutant de l'alcool la réaction va avoir lieu dans le sens qui le consomme » ou d'équilibre comme « À l'équilibre le rapport des concentrations de $\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{B}]}{[\text{A}]}$ est une grandeur dépendant de l'espèce considérée » proviennent directement du second principe.

Autour du second principe

Au niveau du cours

★ Les définitions

- ◇ Sont à savoir :
 - transformation réversible, renversible, quasistatique
 - entropie, entropie créée, entropie échangée
 - température de surface
 - température absolue, thermodynamique, cinétique
 - pression absolue, thermodynamique, cinétique

★ Les grandeurs

- ◇ Connaître la dimension de l'entropie

★ Les lois

- ◇ Connaître :
 - la loi permettant de faire un bilan entropique
 - le second principe
 - les identités thermodynamiques

★ la phénoménologie

- ◇ Savoir repérer si une transformation est *a priori* réversible ou non.

★ les exemples fondamentaux

- ◇ Connaître et savoir refaire :
 - le bilan entropique pour la détente de JOULE – GAY-LUSSAC pour un gaz parfait, version une ou N étapes
 - le bilan entropique pour la détente de JOULE – THOMSON pour un gaz parfait, version une ou N étapes

Au niveau des savoir-faire

★ outils mathématiques

- ◇ Connaître parfaitement l'écriture de la différentielle d'une fonction de deux variables et savoir l'interpréter.

★ petits gestes

- ◇ Il faut savoir :
 - déterminer la température de surface
 - manipuler les identités thermodynamiques

Table des matières

I	Bilans entropiques	1
I-1	Phénoménologie de la réversibilité	1
I-1 <i>·i</i>	vision expérimentale	1
	définitions	1
	sources d'irréversibilité	1
I-1 <i>·ii</i>	ne pas confondre la réversibilité avec autre chose	1
	quasistaticité	2
	renversabilité	2
I-2	Quantifier l'irréversibilité	2
I-2 <i>·i</i>	une nouvelle fonction d'état	2
I-2 <i>·ii</i>	la question de la température de frontière	3
	transformation réversible	3
	contact avec un thermostat	3
	autres cas	4
I-2 <i>·iii</i>	du point de vue du thermostat	4
I-2 <i>·iv</i>	une nouvelle transformation : l'isentropique	4
I-3	Identité thermodynamique	5
I-3 <i>·i</i>	une relation	5
I-3 <i>·ii</i>	. . . trouvée dans un cas particulier	5
I-3 <i>·iii</i>	les variantes : dU et dH	6
I-3 <i>·iv</i>	utilité pratique	6
I-4	Un morceau de métal dans une étuve	6
I-4 <i>·i</i>	situation – analyse	6
	analyse	6
I-4 <i>·ii</i>	bilan entropique pour le métal	6
	variation d'entropie	7
	entropie échangée	7
	entropie créée	7
I-4 <i>·iii</i>	bilan entropique pour l'étuve	8
	entropie créée	8
	entropie échangée	8
	variation d'entropie	9
I-4 <i>·iv</i>	bilan entropique pour l'univers	9
	variation d'entropie	9
	entropie échangée	9
	entropie créée	9
	morale	9
I-4 <i>·v</i>	pareil mais en de nombreuses étapes	10
	situation – notation	10
	entropie créée à l'étape k	10
	entropie créée au total	11
I-5	Variation d'entropie pour les gaz parfaits	11
I-5 <i>·i</i>	quelques transformations iso	11
	isochore	11
	isotherme	12
	isobare	12
	morale – transformation quelconque	12
I-5 <i>·ii</i>	la transformation isentropique : un cas particulier déjà vu	13

	tout en même temps	13
	une nouvelle condition pour la loi de LAPLACE	13
I-6	Décomposition des détente	13
I-6 <i>·i</i>	la détente de JOULE – GAY-LUSSAC	13
	entropie créée lors de la détente usuelle avec un gaz parfait	13
	nouveau protocole expérimental	14
	nouvelle entropie créée	15
I-6 <i>·ii</i>	la détente de JOULE – THOMSON	15
	entropie créée lors de la détente usuelle avec un gaz parfait	15
	nouveau protocole expérimental	16
	nouvelle entropie créée	17
II	Le principe d'évolution	18
II-1	Le cœur du second principe	18
II-1 <i>·i</i>	autre version	18
II-1 <i>·ii</i>	lecture	18
	tout système fermé	18
	une fonction d'état extensive	18
	l'entropie augmente pour un système isolé	18
	l'entropie est maximale à l'équilibre pour un système isolé	19
II-2	Évolution d'un système	19
II-2 <i>·i</i>	température thermodynamique	19
	plusieurs définitions de la température	19
	lien entre ces définitions	19
	expérience de pensée	19
II-2 <i>·ii</i>	pression thermodynamique	20
	plusieurs définitions de la pression	20
	lien entre ces définitions	21
	expérience de pensée	21
II-2 <i>·iii</i>	morale	21
II-3	L'origine de l'identité thermo	22
II-3 <i>·i</i>	des grandeurs dépendant de nombreux paramètre	22
II-3 <i>·ii</i>	interlude mathématique : différencier une fonction à plusieurs variables	22
II-3 <i>·iii</i>	retrouver dS	23
	définitions	23
	l'identité thermodynamique	23
	lecture	23
II-4	Une fonction caractéristique	24
II-4 <i>·i</i>	l'entropie sait tout	24
II-4 <i>·ii</i>	exemple pour le gaz parfait	24
	première relation	24
	deuxième relation	24
II-5	L'équilibre d'après le second principe	25
II-5 <i>·i</i>	exemple de l'échange thermique	25
	rappel d'un dispositif	25
	analyse	25
II-5 <i>·ii</i>	température d'équilibre	25
	écriture de l'entropie de l'univers	25
	un résultat prévisible	26
II-6	Morale finale	26