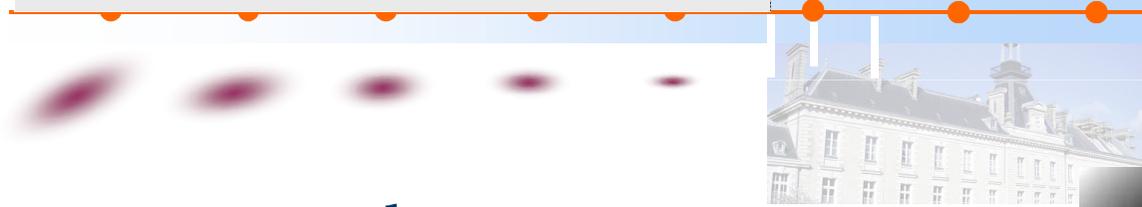




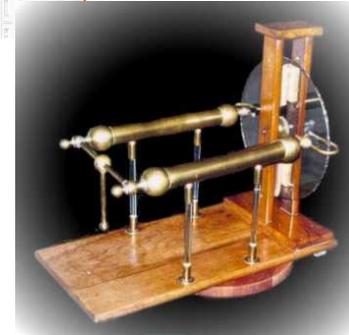
PCSI 1 (O.Granier)

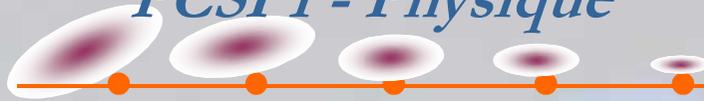
Lycée
Clemenceau



Le 2nd principe

Notions d'entropie



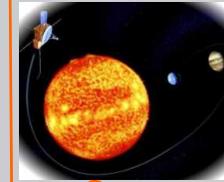


I - Nécessité d'une nouvelle fonction d'état ; l'entropie

1 - Phénomènes réversibles et irréversibles :

Quelques exemples de transformations irréversibles :

- Le vieillissement d'un être humain
- La diffusion d'une goutte d'encre dans de l'eau
- Des oscillations d'un ressort en présence de frottements.
- Un ressort n'est plus élastique lorsqu'il a été étiré en dehors de sa zone d'élasticité.
- Irréversibilité due à un déséquilibre mécanique (différences de pressions)
- Irréversibilité due à un déséquilibre thermique (différences de températures) : un corps chaud se refroidit au contact d'un corps froid (pourquoi pas l'inverse ?)

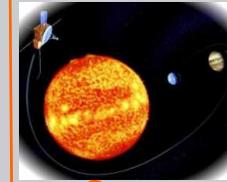
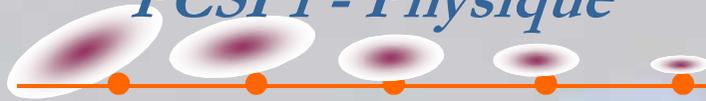


Le 1^{er} principe n'interdit pas à une transformation irréversible de « fonctionner » à l'envers : il « suffit » d'inverser le sens du temps.

Mais on n'a jamais vu un château de cartes s'effondrer puis reprendre spontanément sa forme, comme par magie.

Dans une **machine thermique** (un moteur de voiture, par exemple) : l'énergie globalement se conserve mais seule une partie de la chaleur dégagée par la combustion se retrouve en travail mécanique.

Il apparaît une dissymétrie entre le **travail** (énergie « ordonnée ») et la **chaleur** (énergie « dégradée »).



2 - Énoncés historiques du 2nd principe :

« La chaleur s'écoule spontanément d'un corps de haute température à un corps de basse température. D'elle-même, la chaleur ne s'écoule jamais d'un corps froid à un corps chaud ».

Énoncé de Kelvin : « Aucun processus n'est possible, si son résultat est l'extraction de la chaleur d'une source et sa transformation complète en travail (impossibilité du moteur monotherme) ».

Énoncé de Clausius : « Aucun processus n'est possible, si son résultat unique est le transfert d'une quantité d'énergie thermique d'un corps à basse température vers un corps dont la température est plus élevée ».

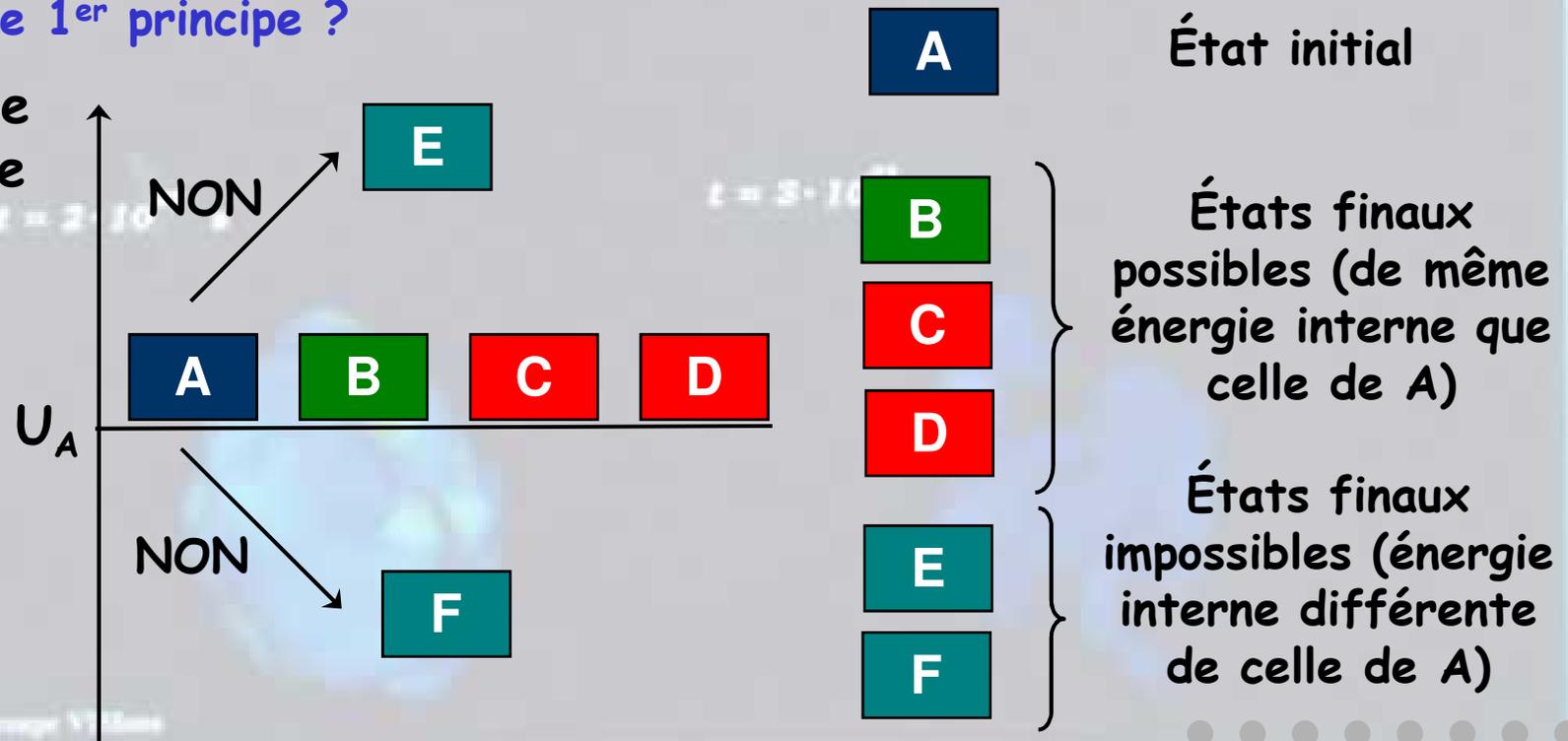


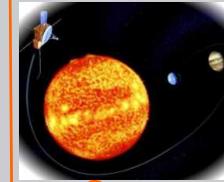
3 - Principe d'évolution :

On considère un système isolé ($W = 0$ et $Q = 0$), donc **d'énergie interne constante** : par exemple, un barreau métallique chaud que l'on place dans une piscine.

Que dit le 1^{er} principe ?

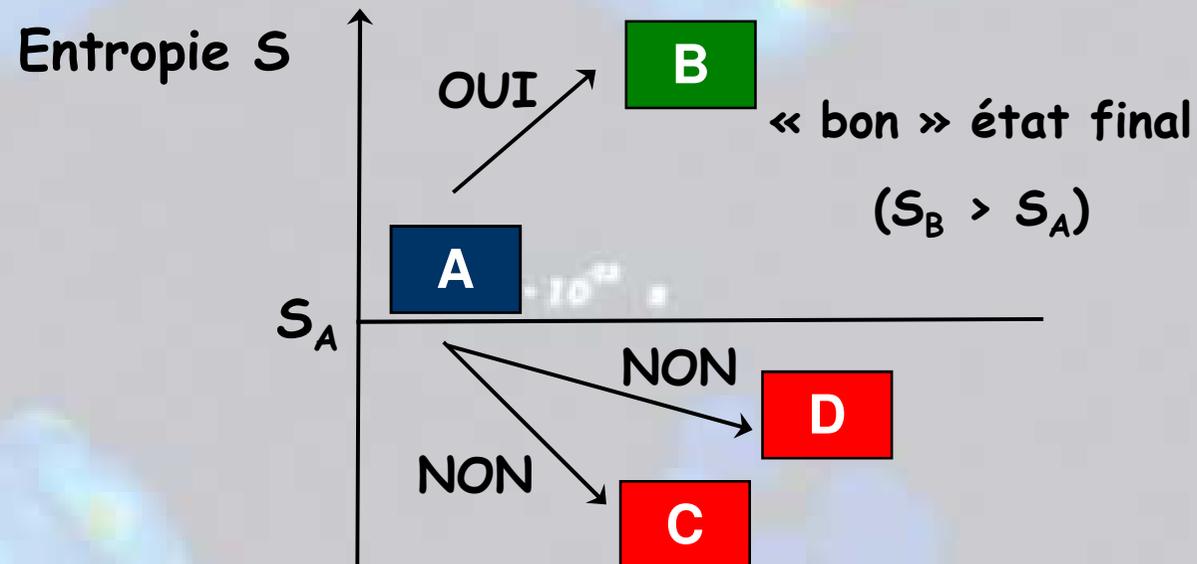
Énergie interne





Un seul état est atteint (l'état (B), par exemple) : par construction, on définit une fonction d'état, appelée « entropie » et notée S , qui va permettre de choisir le « bon » état final :

Que dit le 2nd principe ?



« Pour tout système isolé, les transformations spontanées s'accompagnent d'une augmentation de l'entropie, l'énergie interne restant constante ».

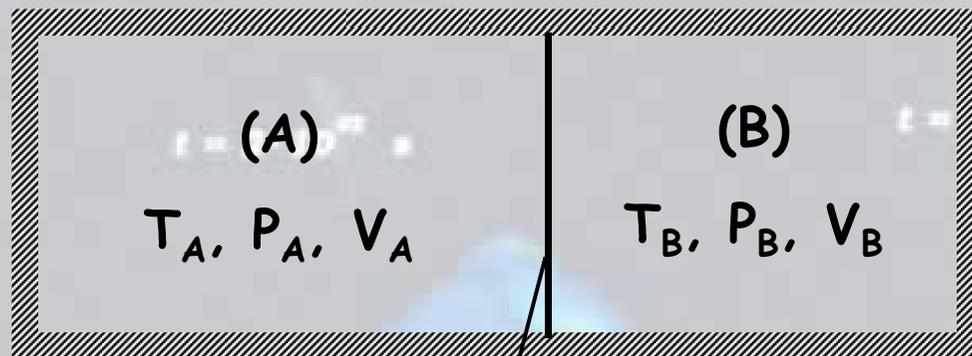
C'est un principe d'évolution



4 - Relations entre l'entropie, la température et la pression :

a - Relation entre S et T :

On considère deux corps (A) et (B) en interaction purement thermique et de volumes constants (paroi fixe).



Enceinte
adiabatique

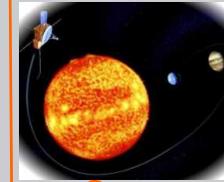
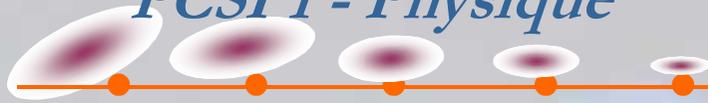
Paroi diatherme
fixe (laisse passer
la chaleur)

On suppose $T_A > T_B$: la
chaleur passe alors de (A)
vers (B).

Le système (A+B) étant isolé,
lors d'une transformation
élémentaire :

$$dU_A + dU_B = 0$$

$$dU_B = -dU_A > 0$$



Le système (A+B) voit son entropie augmenter (principe d'évolution) :

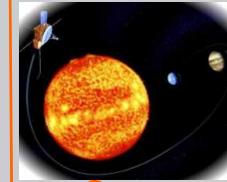
$$dS = dS_A + dS_B \geq 0 \quad (\text{l'entropie est additive})$$

En considérant l'entropie S dépendant des variables U et V :

$$dS_A = \left(\frac{\partial S_A}{\partial U_A} \right)_{V_A} dU_A + \left(\frac{\partial S_A}{\partial V_A} \right)_{U_A} dV_A$$

$$dS_B = \left(\frac{\partial S_B}{\partial U_B} \right)_{V_B} dU_B + \left(\frac{\partial S_B}{\partial V_B} \right)_{U_B} dV_B$$

Avec $dU_B = -dU_A$ et $dV_A = dV_B = 0$, il vient :



$$dS_A = \left(\frac{\partial S_A}{\partial U_A} \right)_{V_A} dU_A \quad \text{et} \quad dS_B = - \left(\frac{\partial S_B}{\partial U_B} \right)_{V_B} dU_A$$

D'où :

$$dS = \left[\left(\frac{\partial S_A}{\partial U_A} \right)_{V_A} - \left(\frac{\partial S_B}{\partial U_B} \right)_{V_B} \right] dU_A \geq 0$$

Lorsque le système n'évolue plus, l'entropie a atteint son maximum et $dS / dU_A = 0$, alors, à l'équilibre du système :

$$\left(\frac{\partial S_A}{\partial U_A} \right)_{V_A} = \left(\frac{\partial S_B}{\partial U_B} \right)_{V_B}$$

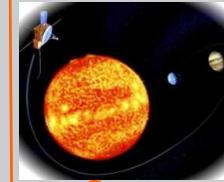
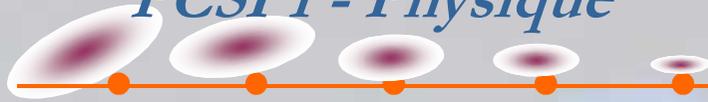


$$\left(\frac{\partial S_A}{\partial U_A} \right)_{V_A} = \left(\frac{\partial S_B}{\partial U_B} \right)_{V_B}$$

Cette égalité est équivalente à l'égalité des températures des deux corps (A) et (B) à l'équilibre. On pose :

$$T_A = 2 \cdot 10^{22} \frac{1}{T_A} = \left(\frac{\partial S_A}{\partial U_A} \right)_{V_A} ; \quad T_B = 3 \cdot 10^{23} \frac{1}{T_B} = \left(\frac{\partial S_B}{\partial U_B} \right)_{V_B}$$

$$\boxed{\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V}$$



Le système (A+B) voit son entropie augmenter (principe d'évolution) :

$$dS = dS_A + dS_B \geq 0 \quad (\text{l'entropie est additive})$$

En considérant l'entropie S dépendant des variables U et V :

$$dS_A = \frac{1}{T_A} dU_A + \left(\frac{\partial S_A}{\partial V_A} \right)_{U_A} dV_A$$

$$dS_B = \frac{1}{T_B} dU_B + \left(\frac{\partial S_B}{\partial V_B} \right)_{U_B} dV_B$$

Avec $dU_B = -dU_A$ et $dV_B = -dV_A$, il vient :



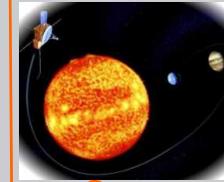
$$dS_A = \frac{1}{T_A} dU_A + \left(\frac{\partial S_A}{\partial V_A} \right)_{U_A} dV_A$$

$$dS_B = -\frac{1}{T_B} dU_A - \left(\frac{\partial S_B}{\partial V_B} \right)_{U_B} dV_A$$

D'où :

$$dS = \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) dU_A + \left(\left(\frac{\partial S_A}{\partial V_A} \right)_{U_A} - \left(\frac{\partial S_B}{\partial V_B} \right)_{U_B} \right) dV_A$$

A l'équilibre du système, on aboutit à une nouvelle condition (en plus de celle donnant l'égalité des températures) :



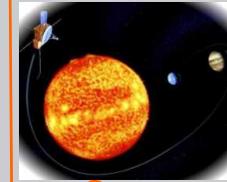
$$\left(\frac{\partial S_A}{\partial V_A} \right)_{U_A} = \left(\frac{\partial S_B}{\partial V_B} \right)_{U_B}$$

Cette condition d'équilibre doit correspondre à la condition d'équilibre des pressions de part et d'autre de la paroi mobile.

Par soucis d'homogénéité, on pose :

$$P_A = T_A \left(\frac{\partial S_A}{\partial V_A} \right)_{U_A} \quad \text{et} \quad P_B = T_B \left(\frac{\partial S_B}{\partial V_B} \right)_{U_B}$$

$$\boxed{\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U = \frac{P}{T}}$$



c - Identité thermodynamique :

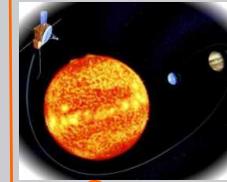
A partir des deux dérivées partielles :

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U = \frac{P}{T}$$

On peut exprimer la différentielle de l'entropie :

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U dV$$

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV$$



On en déduit la différentielle de l'énergie interne :

$$dU = T dS - P dV$$

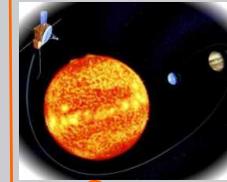
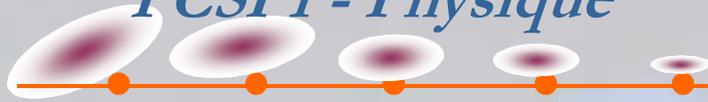
Cette relation porte le nom « **d'identité thermodynamique** ».

$$t = 2 \cdot 10^{22} \text{ s}$$

$$t = 3 \cdot 10^{22} \text{ s}$$

A partir de cette différentielle, on déduit :

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



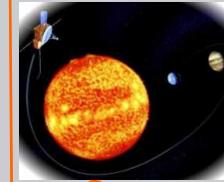
On peut également exprimer la différentielle de l'enthalpie :

$$dH = dU + PdV + VdP$$

$$dH = TdS + VdP$$

A partir de cette différentielle, on déduit :

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P = T \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S = V$$



d - Cas d'une transformation réversible :

Lors d'une transformation réversible :

$$dU = \delta Q + \delta W = \delta Q - PdV$$

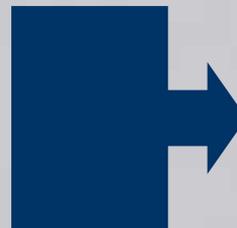
Par identification avec l'identité thermodynamique :

$$dU = T dS - P dV$$

Il vient :

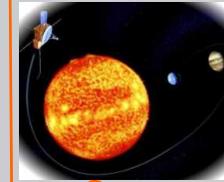
$$\delta Q = T dS$$

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$



**SUR UN CHEMIN
REVERSIBLE**

Si $\delta Q = 0$, alors $dS = 0$ (adiabatique réversible = isentropique)



II - Exemples de fonctions « entropie »

1 - Entropie d'un gaz parfait :

A partir de la différentielle de l'entropie :

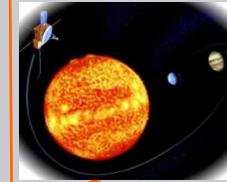
$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV$$

Et en utilisant :

$$dU = nC_{V,mol}dT \quad \text{et} \quad PV = nRT$$

On obtient :

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



En intégrant, on obtient l'entropie en fonction des variables T et V :

$$dS = nC_{V,mol}d(\ln(T)) + nRd(\ln(V))$$

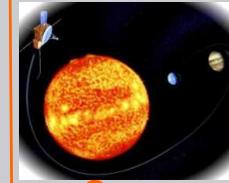
$$S(T, V) = nC_{V,mol} \ln(T) + nR \ln(V) + cste$$

$$P_1 \quad V_1 \quad T_1 \quad \xrightarrow{\Delta S} \quad P_2 \quad V_2 \quad T_2$$

$$\Delta S = nC_{V,mol} \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$



Application : retrouver les lois de Laplace



A partir de la différentielle de l'enthalpie :

$$dH = TdS + VdP$$

On évalue dS :

$$dS = \frac{1}{T} dH - \frac{V}{T} dP$$

$$l = 2 \cdot 10^{-27} \text{ m}$$

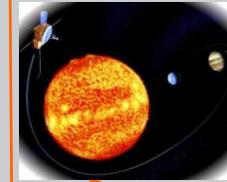
$$l = 3 \cdot 10^{-13} \text{ m}$$

Avec (gaz parfait) :

$$dH = nC_{P,mol}dT \quad \text{et} \quad PV = nRT$$

On obtient :

$$dS = nC_{P,mol} \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P}$$



En intégrant, on obtient l'entropie en fonction des variables T et P :

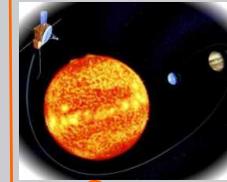
$$dS = nC_{P,mol}d(\ln(T)) - nRd(\ln(P))$$

$$S(T, P) = nC_{P,mol} \ln(T) - nR \ln(P) + cste$$

$$P_1 \quad V_1 \quad T_1 \quad \xrightarrow{\Delta S} \quad P_2 \quad V_2 \quad T_2$$

$$\Delta S = nC_{P,mol} \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) - nR \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$$





2 - Entropie d'un gaz de Van der Waals :

A partir de la différentielle de l'entropie :

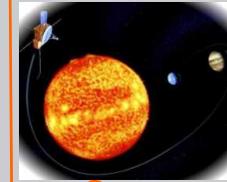
$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV$$

Et en utilisant (pour une mole) :

$$U = C_{V,mol}T - \frac{a}{V} \quad \text{et} \quad \left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT$$

On obtient :

$$dS = \frac{1}{T} \left(C_{V,mol} dT + \frac{a}{V^2} dV \right) + \left(\frac{R}{V - b} - \frac{a}{TV^2} \right) dV$$



Soit :

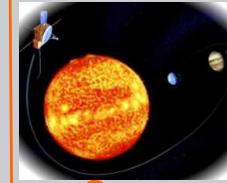
$$dS = C_{V,mol} \frac{dT}{T} + \frac{R}{V-b} dV$$

En intégrant :

$$S(T, V) = C_{V,mol} \ln(T) + R \ln(V - b) + cste$$

$$P_1 \quad V_1 \quad T_1 \quad \xrightarrow{\Delta S} \quad P_2 \quad V_2 \quad T_2$$

$$\Delta S = C_{V,mol} \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + R \ln\left(\frac{V_2 - b}{V_1 - b}\right)$$



3 - Entropie d'une phase condensée :

A partir de la différentielle de l'entropie :

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV$$

Et en considérant que le volume de la phase condensée est constant ($dV = 0$) :

$$dS = \frac{1}{T} dU$$

Avec $dU = mc_m dT$, on obtient :

$$dS = mc_m \frac{dT}{T} ; \quad \boxed{S = mc_m \ln(T) + cste} ; \quad \Delta S = mc_m \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$



III - Le 2nd principe, un principe d'évolution

1 - Variation d'entropie d'une source de chaleur :

Une **source de chaleur** (ou encore **thermostat**) est un corps de taille infinie, de volume constant, de température constante T_0 , échangeant uniquement de la chaleur avec l'extérieur.

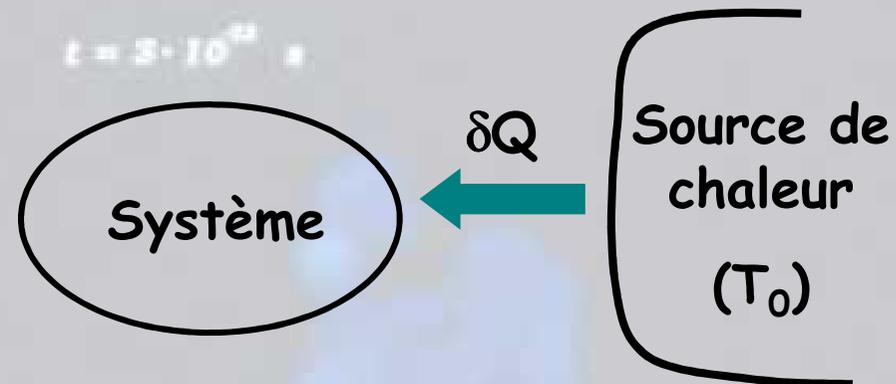
Pour la source (de volume constant) :

$$dS_{source} = \frac{1}{T_0} dU_{source}$$

Or (δQ représente le transfert thermique reçu par le système) :

$$dU_{source} = -\delta Q \quad \text{d'où}$$

$$dS_{source} = -\frac{\delta Q}{T_0}$$





2 - Variation d'entropie d'un système lors d'une transformation élémentaire au contact d'une source de chaleur :

L'Univers (Système + Source) est isolé, par conséquent :

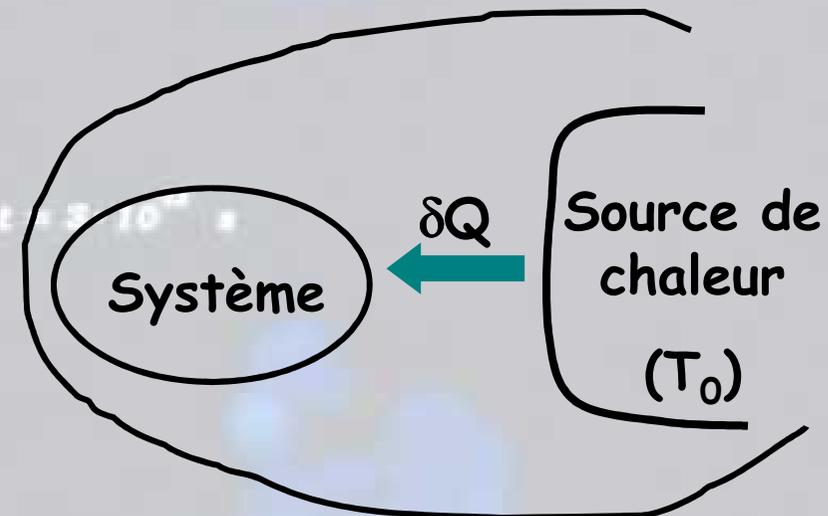
$$dS_{Univers} \geq 0$$

$$dS_{Univers} = dS_{Système} + dS_{Source} \geq 0$$

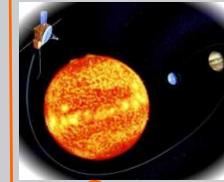
$$dS_{Système} - \frac{\delta Q}{T_0} \geq 0$$

$$dS_{Système} \geq \frac{\delta Q}{T_0}$$

L'égalité est obtenue lorsque l'échange de chaleur est réversible



L'Univers
(isolé)



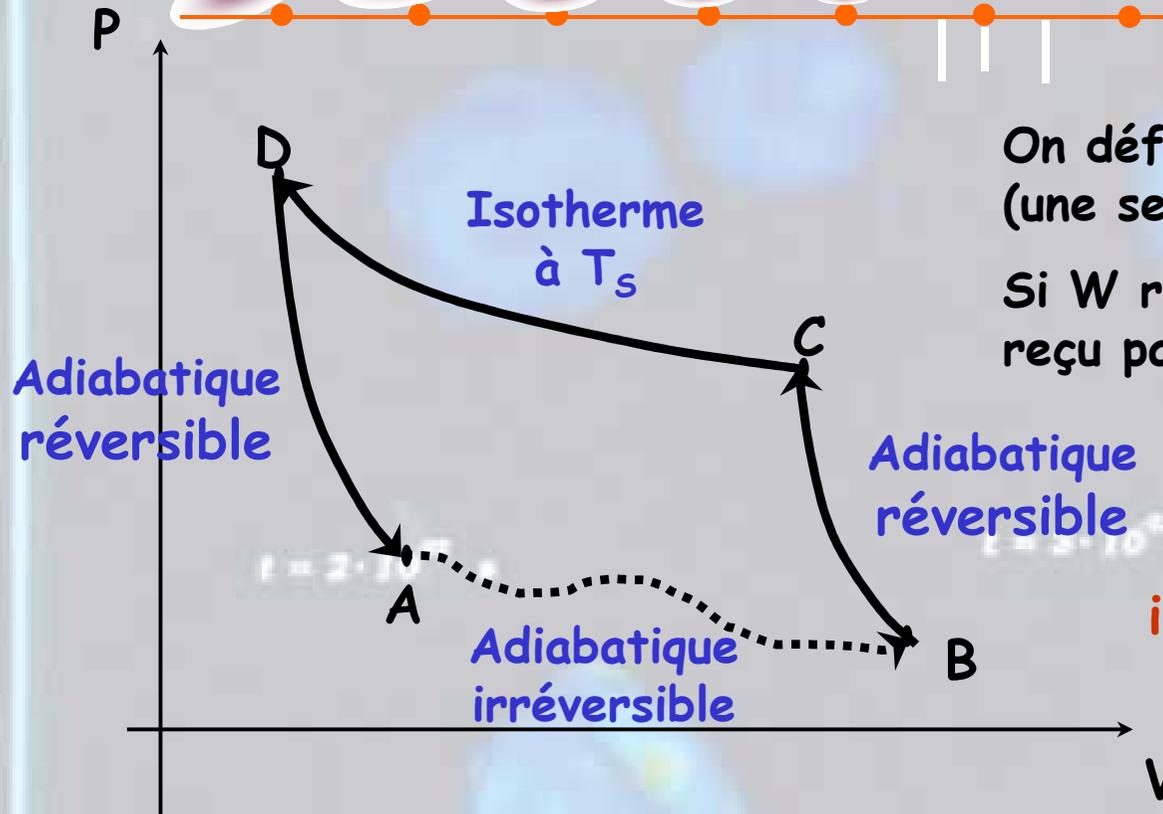
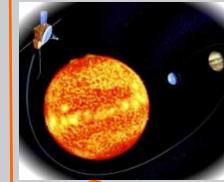
3 - Variation d'entropie lors d'une transformation adiabatique irréversible :

Le système subit une transformation adiabatique irréversible, durant laquelle il peut recevoir du travail (le système est thermiquement isolé).



On va montrer que la variation d'entropie du système est $\Delta S > 0$.

Pour le montrer, on réalise le cycle de transformations suivant :



On définit un cycle monotherme (une seule source de chaleur).

Si W représente le travail total reçu par le système lors du cycle :

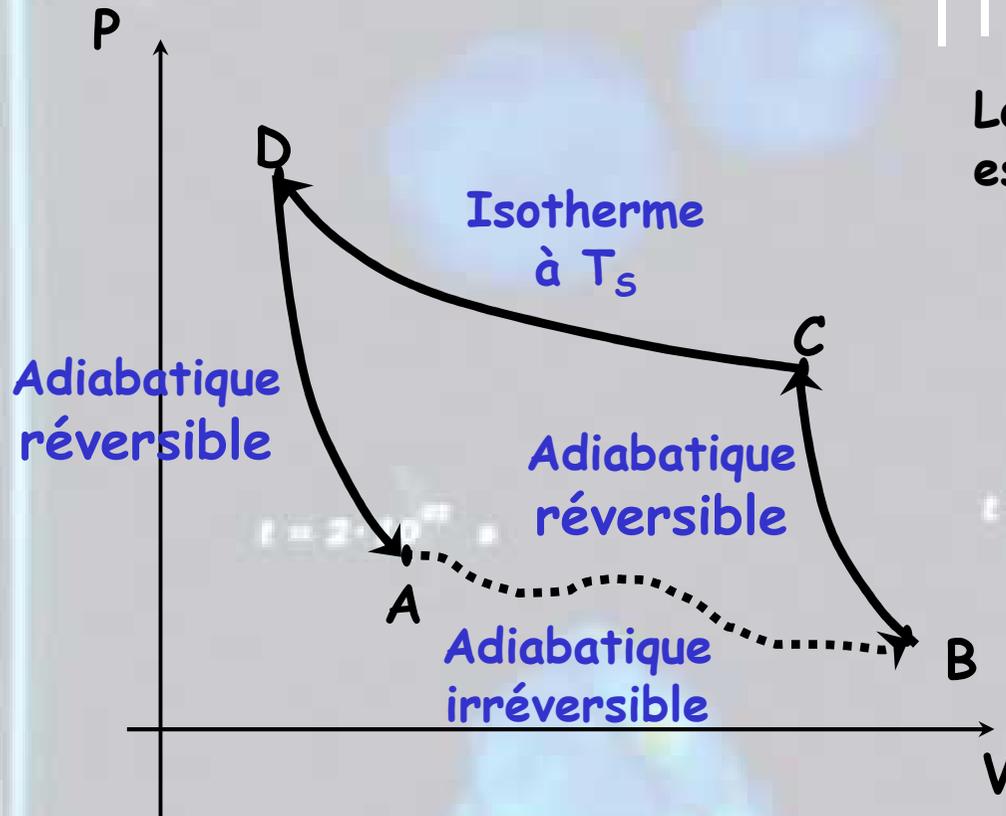
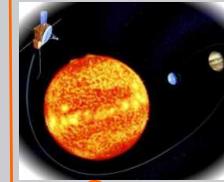
$$W > 0$$

(Énoncé de Kelvin : impossibilité du moteur monotherme)

Par conséquent, d'après le 1^{er} principe appliqué lors du cycle :

$$Q_S = -W \quad (Q_S < 0)$$

où Q_S est la chaleur reçue par le système lors de l'isotherme à T_S .



Lors du cycle, la variation d'entropie est nulle :

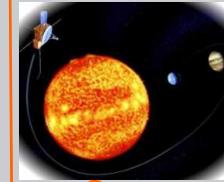
$$\Delta S + \Delta S_{BC} + \Delta S_{CD} + \Delta S_{DA} = 0$$

$$\Delta S_{BC} = \Delta S_{DA} = 0 \text{ (adia rév)}$$

$$\Delta S_{CD} = \frac{Q_S}{T_S} \text{ (isotherme)}$$

Par conséquent :

$$\Delta S = -\Delta S_{CD} = -\frac{Q_S}{T_S} > 0 \text{ (car } Q_S < 0)$$



4 - Énoncé final du 2nd principe :

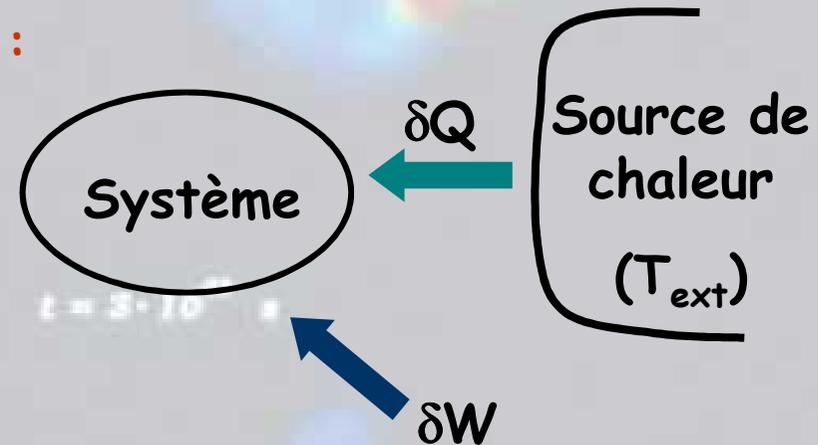
L'entropie est une fonction d'état, additive et extensive.

Expression élémentaire du 2nd principe :

Le système reçoit travail et chaleur.

Sa variation d'entropie dS vérifie :

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T_{ext}}$$



Ce que l'on écrit sous la forme :

$$dS = \frac{\delta Q}{T_{ext}} + \delta S_{création} = \delta S_{échange} + \delta S_{création}$$

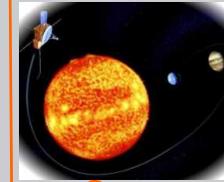
$$\delta S_{échange} = \frac{\delta Q}{T_{ext}} \quad \text{et} \quad \delta S_{création} \geq 0$$



$$dS = \frac{\delta Q}{T_{ext}} + \delta S_{création} = \delta S_{échange} + \delta S_{création}$$
$$\delta S_{échange} = \frac{\delta Q}{T_{ext}} \quad \text{et} \quad \delta S_{création} \geq 0$$

$\delta S_{échange}$: **l'entropie d'échange** dépend des échanges de chaleur avec l'extérieur ; son signe est quelconque.

$\delta S_{création}$: **l'entropie de création** (positive ou nulle, uniquement dans le cas d'une transformation réversible) est liée aux transformations internes au système et **caractérise le degré d'irréversibilité de la transformation** (hétérogénéité de températures, de concentrations, déséquilibre de pression, ...).



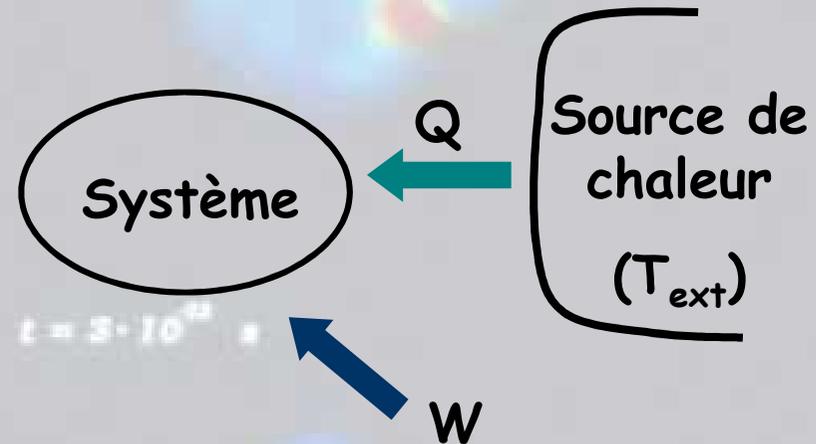
Expression du 2nd principe pour une transformation finie :

Le système reçoit travail et chaleur.

Sa variation d'entropie ΔS vérifie :

$$\Delta S \geq \int_{EI}^{EF} \frac{\delta Q}{T_{ext}}$$

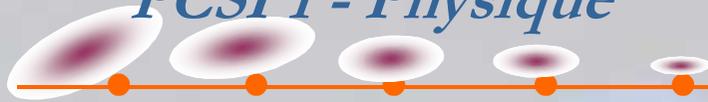
$t = 2 \cdot 10^{-11} s$



$t = 3 \cdot 10^{-12} s$

Ce que l'on écrit sous la forme :

$$\Delta S = \int_{EI}^{EF} \frac{\delta Q}{T_{ext}} + S_{création} = S_{échange} + S_{création}$$
$$S_{échange} = \int_{EI}^{EF} \frac{\delta Q}{T_{ext}} \quad \text{et} \quad S_{création} \geq 0$$



En pratique, comment réaliser un bilan entropique ?

⇒ ΔS se calcule en imaginant une transformation réversible amenant du même EI au même EF ou directement si l'on connaît la fonction entropie (GP, par exemple)

⇒ $S_{\text{échange}} = \int_{EI}^{EF} \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}}$ se calcule sur le chemin réellement suivi.
 $t = 2 \cdot 10^{-11} \text{ s}$ $t = 3 \cdot 10^{-12} \text{ s}$

⇒ $S_{\text{création}}$ se calcule ensuite avec $S_{\text{création}} = \Delta S - S_{\text{échange}} \geq 0$

Si la transformation est réversible :

$$\Delta S = S_{\text{échange}} = \int_{EI}^{EF} \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} \quad \text{et} \quad S_{\text{création}} = 0$$



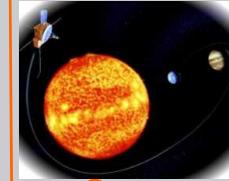
5 - Exemples de bilans entropiques :

1^{er} exemple : on place un métal chaud à la température T_1 (masse m , capacité calorifique massique c_m) dans l'eau d'une piscine à la température $T_0 < T_1$. Faire un bilan entropique.

$$\Delta S_{\text{métal}} = mc_m \ln\left(\frac{T_0}{T_1}\right) \quad S_{\text{échange}} = \int_{EI}^{EF} \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} = \frac{mc_m(T_0 - T_1)}{T_0}$$

$$S_{\text{création}} = mc_m \ln\left(\frac{T_0}{T_1}\right) - \frac{mc_m(T_0 - T_1)}{T_0}$$

$$S_{\text{création}} = mc_m \left[\frac{T_1}{T_0} - 1 - \ln\left(\frac{T_1}{T_0}\right) \right] > 0$$



2^{ème} exemple :

Exercice n°1

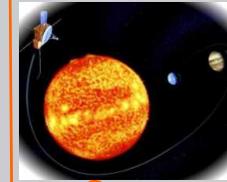
3^{ème} exemple : 10^{17} s

$t = 3 \cdot 10^{22}$ s

Exercice n°3

Lycée *Clemenceau*

PCSI 1 - Physique



document GANIL

IV - Interprétation statistique de l'entropie

Polycopié pdf



L'entropie du bureau d'un étudiant se rapproche-t-elle plutôt de celle du bureau de gauche ou de celle du bureau de droite ?