

**Concept d'entropie**

—

**Second principe de la thermodynamique**

Richard Saurel

# Nécessité d'un second principe (Carnot, 1824)

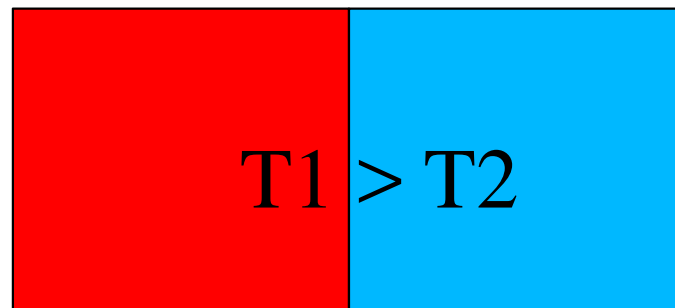
Le premier principe permet d'effectuer le bilan d'énergie d'un système en considérant les conversions entre travail, chaleur échangée et énergie interne:

$$dE - \delta Q - \delta W = 0$$

Ce principe ne permet pas de déterminer si la transformation considérée est possible ou impossible.

La détermination du sens d'évolution d'un système n'est pas traité.

Exemple: Contact de deux solides



La chaleur passe toujours du solide le plus chaud vers le plus froid.

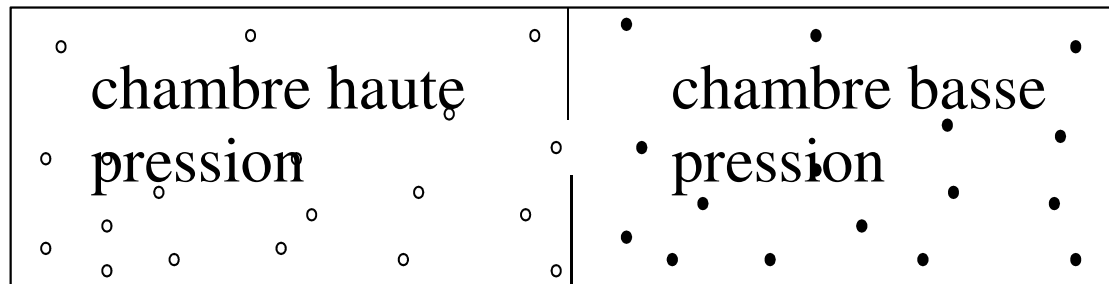
Jamais l'inverse. Pourquoi ?

Pourtant on peut imaginer retrancher  $\delta Q$  au système 2 et l'injecter dans le système 1, tout en respectant la conservation de l'énergie ....mais ceci est impossible dans la nature.

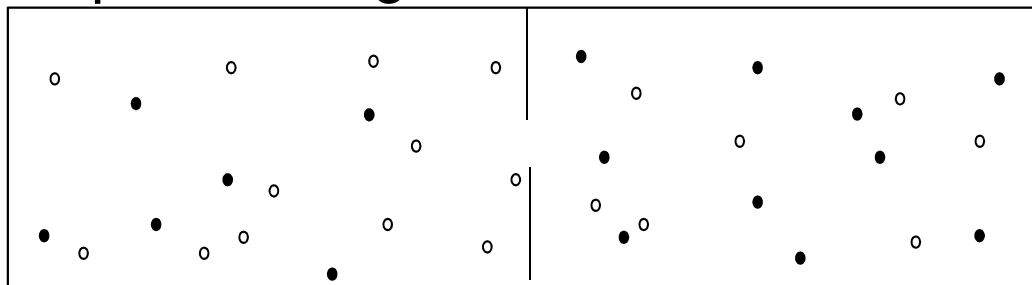
Il faut donc un principe supplémentaire pour préciser le sens des évolutions. Ce principe est basé sur l'entropie, nouvelle fonction d'état.

# Quelques transformations irréversibles dont le sens est évident

1) Détente d'un gaz par compression d'un autre gaz



On rompt la membrane de séparation et l'écoulement se produit de la chambre HP vers BP. Il se poursuit tant que le mélange n'est pas homogène:



Cet état est plus désordonné que le premier.  
Il est également plus stable.

## 2) Sens des réactions chimiques

On mélange de l'hydrogène et de l'oxygène.

La réaction,

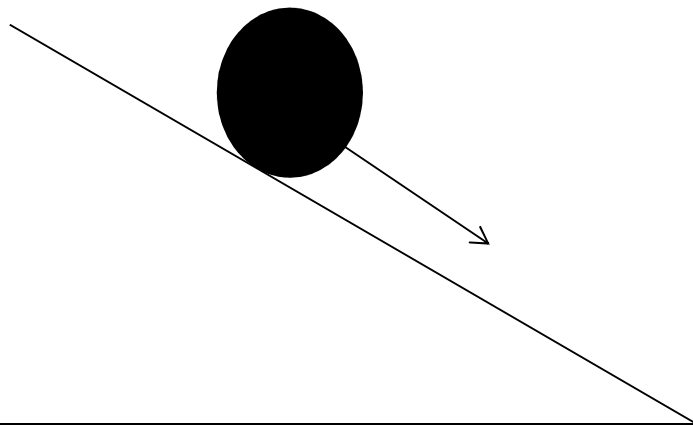
$\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$  est possible.

Mais la réaction inverse,

$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$  est également possible.

Que se passe-t-il réellement dans des conditions données de température et pression.

## 3) Freinage d'une roue de voiture



Une roue de voiture est freinée progressivement. Les plaquettes et disques de freins subissent un fort échauffement.

La récupération de la chaleur ne permettra jamais à la roue de remonter la pente significativement.

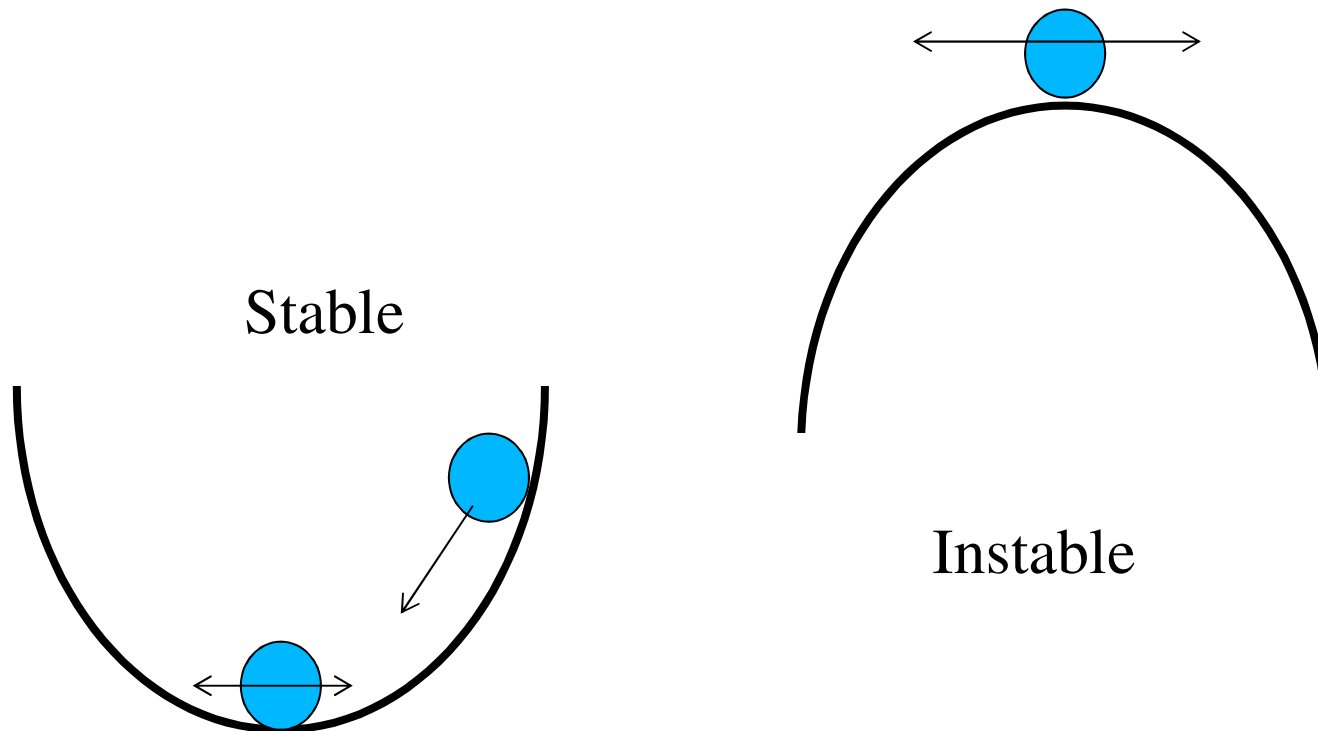
# Observations

On observe donc l'existence de transformations privilégiées:

- Évolutions des hautes pressions vers les basses pressions.
- Evolutions des hautes températures vers les basses températures.
- Dégradation du travail vers la chaleur.

# Evolution, équilibre et potentiel

En mécanique, un objet immobile est dans une position stable, c'est-à-dire en équilibre s'il se trouve sur un **minimum** de son énergie potentielle.



Ici, l'énergie potentielle est le potentiel  $\phi = mg x_3$

# Force et sens d'évolution

La force détermine le sens d'évolution:

$$\vec{F} = -\text{grad}(\phi) = -mg\vec{i}_3$$

L'évolution tend à minimiser le potentiel.

Ainsi, elle se fait pour  $d\phi < 0$

$$d\phi = mg dx_3 < 0 \quad \text{c'est-à-dire} \quad dx_3 < 0$$

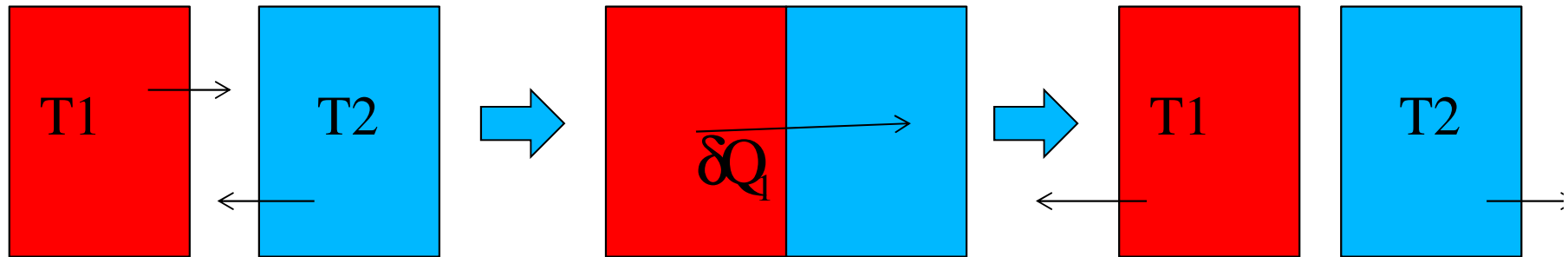
A l'équilibre  $d\phi = 0$  c'est-à-dire  $dx_3 = 0$

En thermo, il existe une façon similaire de comprendre l'évolution et l'équilibre.



# Exemple du contact thermique

Contact très bref de deux solides, de sorte que les deux températures ne varient quasiment pas:



$$T_1 > T_2$$

Comme  $T_1 > T_2$  le transfert de chaleur  $\delta Q < 0$  est négatif.

# 1ere loi de la thermo appliquée au système 1 +2

$dE = \delta Q + \delta W = 0$  Car le système 1+2 est isolé.

$$dE = dE_1 + dE_2 = \delta Q_1 + \delta W_1 + \delta Q_2 + \delta W_2 = 0$$

Or, les volumes de 1 et de 2 ne varient pas (ce sont des solides):

$$\delta W_1 = \delta W_2 = 0$$

Donc,

$$\delta Q_1 + \delta Q_2 = 0$$

La chaleur perdue par le milieu 1 est gagnée par le milieu 2.  
Evidence qui découle de la première loi.

# Remarques fondamentales

$$\frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} > 0$$

En effet,

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

$< 0 \quad < 0$

On remarque aussi que si  $T_1 = T_2 = T$ ,

$$\frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} = \frac{\delta Q_1 + \delta Q_2}{T} = 0$$

# Entropie

On a donc une fonction

$$\frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2}$$

Qui est nulle à l'équilibre et qui a un signe précis ( $>0$ ) lors de l'évolution.

On définit l'entropie comme la grandeur:

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

# Seconde loi de la thermo

L'inégalité  $\frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} > 0$  s'écrit donc:

$$dS_1 + dS_2 > 0$$

Durant l'évolution  $dS_{\text{ystème}} = dS_1 + dS_2 > 0$

A l'équilibre  $dS_{\text{ystème}} = 0$

Et donc la seconde loi, ou loi d'évolution s'écrit

$$dS_{\text{ystème}} \geq 0$$

**pour un système isolé**

# Enoncé du second principe

- La variation d'entropie d'un système ISOLE ne peut être que positive ou nulle.
- Le signe de la variation d'entropie fixe donc le sens de la transformation thermodynamique.
- $dS=0$  à l'équilibre.

# Remarques

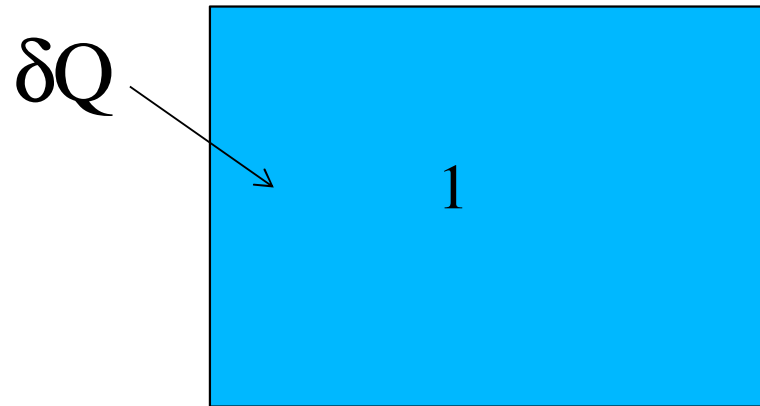
- S est une fonction d'état et donc est intégrable:

$$S_{1-2} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = S_2 - S_1$$

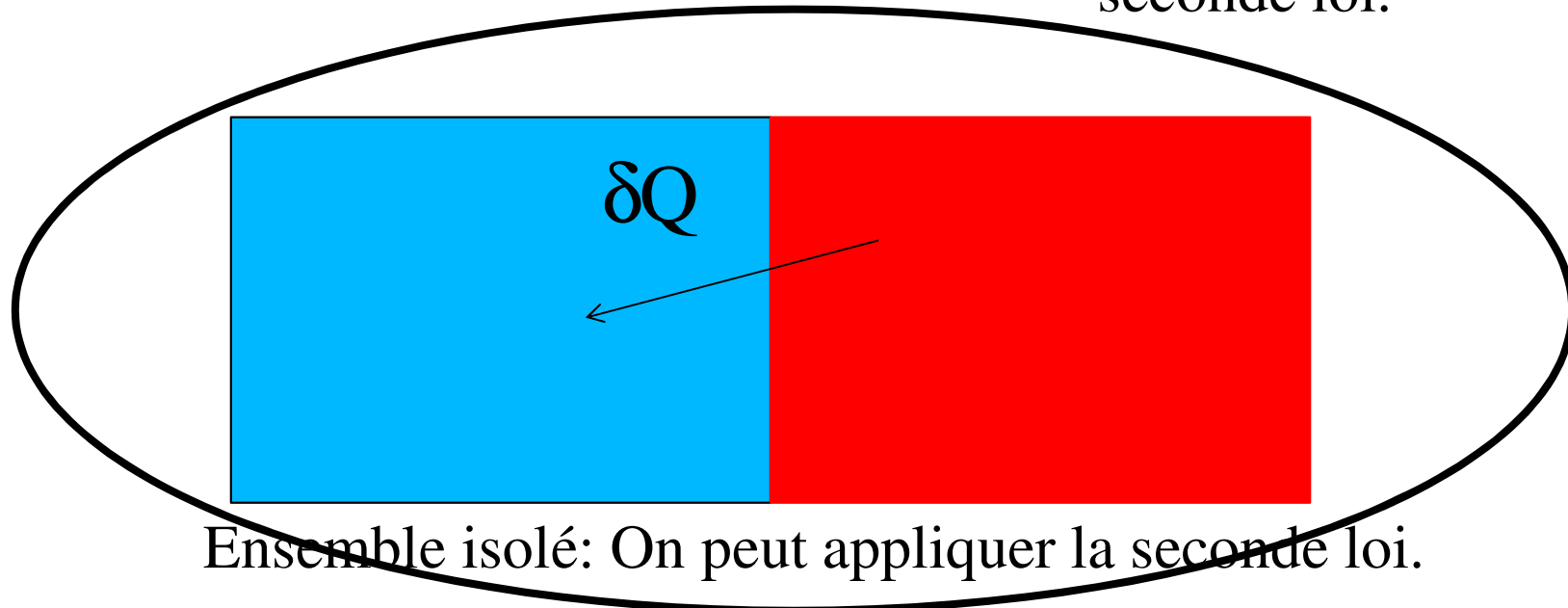
- Alors que la quantité de chaleur ne l'est pas:

$$Q_{1-2} = \int_1^2 \delta Q = Q_2 - Q_1$$

# Si le système n'est pas isolé...



On ne peut rien dire ici sur l'évolution de l'entropie du système 1. Elle peut avoir une évolution positive mais aussi négative, sans être en contradiction avec la seconde loi.



Ensemble isolé: On peut appliquer la seconde loi.



# Exemple

$$dS = dS_1 + dS_2 = \frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} = \delta Q_1 \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \delta Q_1 \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) > 0$$

$T_2 < T_1$  est compatible avec  $\delta Q_1 < 0$

Sur cet exemple  $dS_1 < 0$  et  $dS_2 > 0$ .

La seconde loi permet de garantir seulement  $dS_{\text{système}} \geq 0$ .

# Identité de Gibbs

Forme pratique de la 1ere loi de la thermo:

$$dE = \delta Q + \delta W$$

Nous avons déjà vu que:  $\delta W = -PdV$

si la transformation est suffisamment lente,

et maintenant nous savons que:  $\delta Q = TdS$

Ainsi

$$dE = TdS - PdV$$

Identité de Gibbs.

# Variation d'entropie d'un gaz parfait

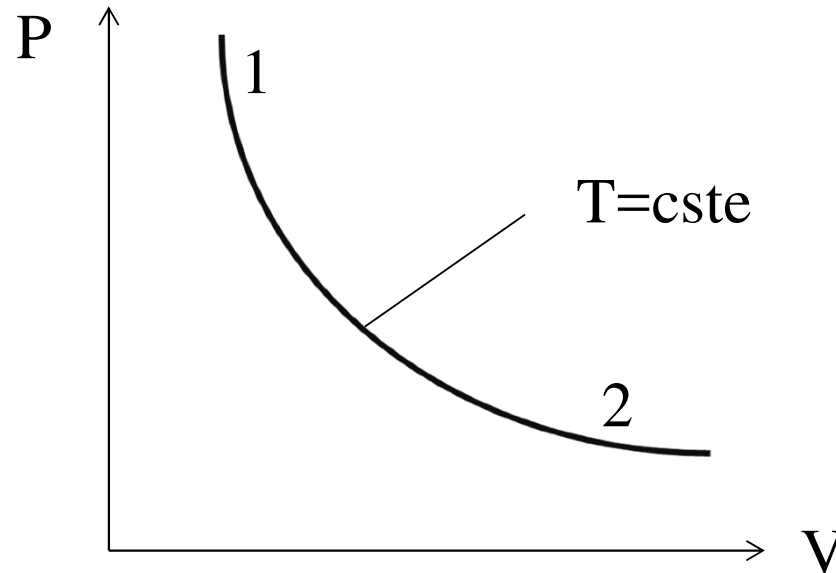
$$dE = TdS - PdV$$

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

$$dS = n\hat{C}_v \frac{dT}{T} + \frac{n\hat{R}T}{T} \frac{dV}{V} = n\hat{C}_v \frac{dT}{T} + n\hat{R} \frac{dV}{V}$$

$$S_{1-2} = S_2 - S_1 = n\hat{C}_v \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + n\hat{R} \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

# Exemple: détente isotherme



$$S_{1-2} = n\hat{R} \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) > 0$$

Le processus de détente de 1 à 2 est spontané. Par contre, le processus inverse de 2 à 1 ne l'est pas.

Il est évidemment possible de recomprimer le gaz jusqu'à l'état 1 en lui apportant du travail.

Mais le système à considérer dans ce cas est le gaz + le compresseur. Et forcément l'entropie de ce système isolé aura une évolution positive.

