

Second Principe

Le second principe de la thermodynamique a pour but de préciser les règles d'évolution d'un système thermodynamique. Il fixe le sens spontané des échanges de matière ou d'énergie. Ce principe est fondé sur la définition d'une nouvelle fonction d'état, nommée entropie, notée S , qui apparaît comme une mesure du désordre du système.

I Insuffisances du premier principe :

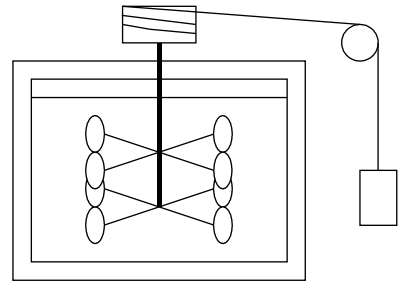
Le premier principe permet d'établir un bilan énergétique. Mais il ne nous renseigne pas sur le sens possible des échanges entre le système et l'extérieur. Pourtant, l'expérience montre un sens d'évolution spontané pour la plupart de transformations.

Prenons quelques exemples :

a- l'expérience de Joule :

dans cette expérience, un système mécanique muni de palettes permet de brasser le fluide contenu dans une enceinte adiabatique (à cloisons athermanes). On mesure le fait que le travail W reçu par le fluide lors du brassage se traduit par une augmentation de l'énergie interne du fluide : $\Delta U = W$.

Cependant, ce bilan énergétique n'interdit pas a priori d'avoir $W < 0$. Ce qui signifierait que le fluide pourrait, en perdant de l'énergie (donc en se refroidissant) mettre les palettes en mouvement. Ceci supposerait une "concertation" entre les particules du fluide qui est contredite par l'observation !

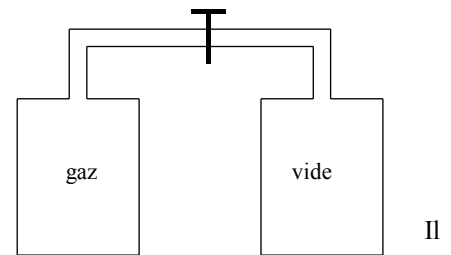


b- la détente de Joule Gay-Lussac :

elle consiste en une mise en communication de deux enceintes rigides et thermiquement isolées, l'une d'elle étant initialement vide.

L'expérience montre que le gaz contenu dans l'autre enceinte va finalement se répartir dans l'ensemble du système lorsque les deux compartiments sont mis en communication.

Un processus inverse, où le gaz initialement réparti irait spontanément s'accumuler dans un seul des compartiments est hautement improbable... n'est pourtant pas interdit par le premier principe, qui ne fait qu'affirmer que cette détente se fera sans variation d'énergie : $\Delta U = 0$.



Il apparaît utile de poser un principe d'évolution.

II Le Second Principe :

II-1 Introduction qualitative :

Un principe est un constat qui rend compte de ce que l'on a toujours et partout observé.

L'énoncé de ce principe sera basé sur l'introduction d'une nouvelle fonction d'état, nommée entropie, dont montrer qu'elle peut s'exprimer selon la formule de Boltzmann :

$$S = k_B \ln \Omega$$

Dans cette expression, k_B est le nombre de Boltzmann : $k_B = R / N_A = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$.

Le nombre de complexion Ω représente le nombre de façon que l'on a de distribuer les particules constituant le système dans l'espace, et de répartir l'énergie de ce système sur ces diverses particules, pour obtenir un système macroscopiquement identique, c'est à dire ayant des variables d'état (P, V, T, \dots) de valeurs données.

En ce sens, l'entropie S constituera une mesure du désordre du système : un état plus désordonné est plus complexe.

Pour reprendre l'exemple de la détente de Joule Gay-Lussac, une situation où le gaz est réparti dans les deux compartiments a plus de façon d'être réalisée que si toutes les molécules sont dans un seul compartiment. La situation finale est donc de plus grande entropie.

Une évolution spontanée se fera toujours de façon irréversible. On constate qu'une telle évolution ira toujours dans le sens d'une augmentation globale de l'entropie de l'ensemble {système + extérieur}, c'est à dire d'une augmentation du désordre, de la complexité, de l'univers.

En particulier, dans le cas de systèmes isolés, n'interagissant pas avec l'extérieur, la règle est une évolution selon une augmentation d'entropie.

Ainsi, la détente de Joule Gay-Lussac s'opère dans le sens d'une répartition des molécules.

Au même titre, nous savons tous qu'un mélange d'eau chaude et d'eau froide conduira à de l'eau tiède. Là encore, on observe une dissémination de l'énergie dans le système isolé {eau chaude + eau froide}.

Le second principe peut donc s'énoncer selon les termes suivants :

Il existe pour tout système une fonction d'état S , entropie, définie par la relation $S = k_B \ln \Omega$, où Ω est le nombre d'états microscopiques susceptibles de réaliser l'état macroscopique observé pour le système. S est une grandeur extensive, additive, non conservative.
 Dans le cas d'un système *isolé*, S ne peut que croître : elle augmentera dans une transformation réversible et restera invariante pour une transformation irréversible.

Rappelons les causes d'irréversibilité :

- l'existence d'un déséquilibre mécanique ou thermique. Le fait que le chemin suivi par une transformation soit non Quasi- Statique suffit à le rendre irréversible

- les phénomènes amenant une dissipation d'énergie ou de matière :
 - o flux de matière ou de chaleur dus à des hétérogénéités de concentration ou de température (sel dilué dans l'eau ; mélange eau chaude – eau froide...)
 - o frottements mécaniques, transformant un travail mécanique en transfert thermique (chaleur) amenant un échauffement des parties en contact
 - o frottement visqueux (fluides), solides déformables
 - o effet Joule

Notons que les phénomènes dissipatifs sont tous liés à une dissipation d'énergie ou de matière c'est à dire à une *désorganisation* du système.

- les phénomènes d'hystérésis : pour lesquels l'état du système ne dépend pas seulement des contraintes imposées par l'extérieur mais aussi de l'histoire du système
 - o exemple : hystérésis magnétique, permettant l'enregistrement sur bande magnétique audio ou vidéo.
 - o exemple : bleuissement irréversible d'une casserole posée sur la gazinière.

Il ne faut surtout pas conclure que tout système évoluera spontanément vers le désordre : Il peut s'ordonner, pourvu qu'il échange de l'entropie avec l'extérieur.

Le plus bel exemple est celui des organismes vivants. Ils constituent des systèmes qui, par définitions, sont très organisés, très structurés. Mais cette structuration ne peut se faire qu'en dégradant de l'énergie et de la matière en échangeant avec leur environnement (mange ta soupe si tu veux grandir...).

Un dernier exemple va nous permettre d'introduire l'énoncé classique du second principe.

Interaction thermique entre deux corps sous phases condensées :

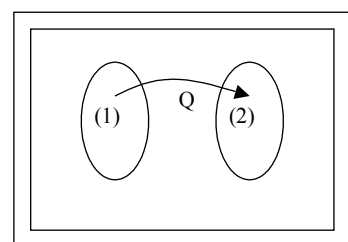
Ces corps sont considérés incompressibles. Ils sont mis en contact thermique dans une enceinte adiabatique, de capacité thermique négligeable.

Leurs volumes étant invariants, ils n'échangent aucun travail : $W = 0$.

Par contre un transfert thermique Q s'opère entre eux.

L'expérience montre que ce transfert d'énergie s'opérera toujours du corps de température la plus élevée vers celui de température la plus faible.

En supposant $T_1 > T_2$, on attend un transfert thermique reçu par le corps $Q_1 < 0$, et $Q_2 > 0$.



(1)

Le bilan énergétique s'obtient par le premier principe :

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = Q_1 + Q_2$$

Pour le système {corps(1) ; corps(2)}. Ce système étant thermodynamiquement isolé, on aura $\Delta U = 0$,

donc $Q_1 = -Q_2$, mais ce bilan ne préjuge pas du sens de ces échanges, donc du signe de Q_1 et Q_2 .

La condition d'évolution existe néanmoins pour tout transfert élémentaire d'énergie par interaction thermique δQ , dès qu'il existe une différence de température entre les deux corps.

Pour $T_1 > T_2$, on aura $\delta Q_2 = -\delta Q_1 > 0$.

Ceci peut se traduire par la condition : $\frac{\delta Q_1}{T_2} \leq \frac{\delta Q_1}{T_1}$ soit $\delta Q_1 \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \leq 0$.

On vérifiera que si $T_1 < T_2$, la même condition imposera alors $\delta Q_1 > 0$, en accord avec l'observation.

Notons pour conclure, et c'est fondamental, que le premier principe traduisant un bilan énergétique s'écrit selon une égalité (donc une relation d'équivalence), alors que le second principe, qui doit imposer un sens d'évolution au système, est exprimé par une inégalité (donc une relation d'ordre).

II-2 Enonce classique du second principe :

Cet énoncé ne définit pas l'entropie de façon absolue, mais détermine les variations d'entropie, ce qui est suffisant pour réglementer les condition d'évolution des systèmes.

Pour tout système, il existe une fonction d'état S , l'entropie, extensive et additive, non conservative. Pour une transformation élémentaire, la variation d'entropie dS est donnée par la relation :

$$dS = \delta S_e + \delta S_c = \frac{\delta Q_e}{T_{ext}^*} + \delta S_c$$

♦ δS_e est l'entropie échangée avec l'extérieur par le système. $\delta S_e = \frac{\delta Q_e}{T_{ext}^*}$

où δQ_e est le transfert thermique reçu par le système de la part de l'extérieur, et T_{ext}^* est la température thermodynamique à l'interface entre le système et l'extérieur.

Nous montrerons plus loin que l'on peut identifier cette température thermodynamique avec la température absolue T_{ext} , définie à partir de l'échelle des gaz parfaits.

♦ δS_c est l'entropie créée dans la transformation.

Lors d'une transformation réversible, $\delta S_c = 0$,
tandis que pour une transformation irréversible $\delta S_c > 0$.

Cet énoncé peut se traduire sous forme intégrale, pour une transformation entre un état initial EI et un état final EF :

Pour tout système, il existe une fonction d'état S , l'entropie, extensive et additive, non conservative. Pour une transformation élémentaire, la variation d'entropie dS est donnée par la relation :

$$\Delta S = S_e + S_c = \int_{EI}^{EF} \frac{\delta Q_e}{T_{ext}^*} + S_c$$

♦ S_e est l'entropie échangée avec l'extérieur par le système.

♦ S_c est l'entropie créée dans la transformation.

Lors d'une transformation réversible, $S_c = 0$,
tandis que pour une transformation irréversible $S_c > 0$.

La variation d'entropie ΔS est la variation d'une fonction d'état. Elle ne dépend que de EI et EF, et est indépendant du chemin suivi.

A l'inverse l'entropie échangée S_e et l'entropie de création S_c dépendent du caractère réversible ou non de la transformation. Le partage de la variation ΔS sur les deux termes S_e et S_c dépend du chemin effectivement suivi par le système lors de la transformation de EI à EF.

II-3 Calcul de variations d'entropie :

II-31 Cas de transformations réversibles :

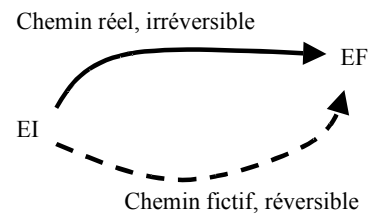
Dans ces conditions, $S_e = 0$. la variation d'entropie du système se réduit donc au terme d'échange :

$$\Delta S = S_e = \int_{EI}^{EF} \frac{\delta Q_e}{T_{ext}^*}$$

S_e sera calculable en tenant compte du chemin suivi effectivement par la transformation.

II-32 Cas de transformations irréversibles :

La difficulté vient du fait que S_e n'est pas directement calculable. Mais l'entropie étant une fonction d'état, sa variation pourra se calculer en empruntant une transformation fictive, amenant du même état initial EI au même état final EF que la transformation étudiée, mais en empruntant un chemin réversible.



Nous appliquerons cette démarche sur divers exemples.

En calculant par ailleurs l'entropie échangée effectivement lors de la transformation selon $S_e = \int_{EI}^{EF} \frac{\delta Q_e}{T_{ext}^*}$,

on pourra effectuer le **bilan entropique** : $\Delta S = S_e + S_c$

Qui donnera donc accès à l'entropie produite par la transformation : $S_c = \Delta S - S_e$

II-4 Second principe pour des systèmes isolés :

Si le système est isolé, par définition il n'échange aucun transfert thermique avec l'extérieur : $\delta Q_e = 0$.

Son entropie d'échange $S_e = \int_{EI}^{EF} \frac{\delta Q_e}{T_{ext}^*}$ est donc nulle.

Il vient par conséquent : $\Delta S = S_c > 0$ pour une transformation irréversible ,

Et $\Delta S = S_c = 0$ pour une transformation réversible.

L'entropie ne peut donc que croître pour un système isolé.

Entropie « de l'univers » :

L'univers dans son ensemble peut être vu comme la réunion du système considéré avec l'extérieur de ce système. En ce sens, l'univers est donc isolé (si on accepte l'idée qu'il n'existe pas d'extérieur avec lequel l'univers est en interaction...).

L'entropie de l'univers ne peut donc que croître, à mesure que des transformations irréversibles ont lieu. Calculer la variation d'entropie de l'univers occasionnée par une transformation revient à calculer l'entropie produite (créée) dans cette transformation.