

Thermodynamique

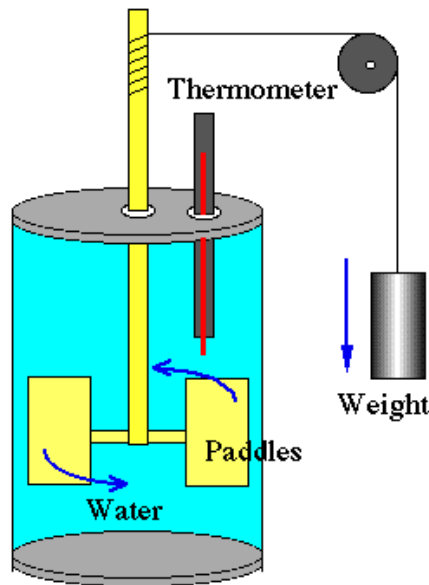
Cours 7

- **V. Entropie et deuxième principe de la thermodynamique**
 - *Nécessité d'une nouvelle variable et d'un nouveau principe.*
 - *Entropie, S : définition.*
 - *S : examen microscopique.*
 - *Deuxième principe de la thermodynamique.*
 - *ΔS dans des transformations réversibles d'un gaz parfait.*
 - *ΔS lors d'une transformation irréversible : détente de Joules- Gay Lussac.*
 - *Potentiels thermodynamiques.*

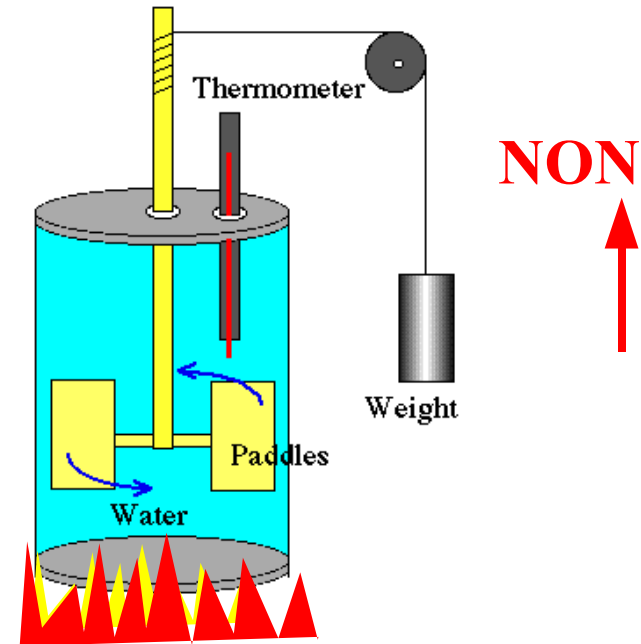
Constat : assymétrie entre travail et chaleur

Travail : forme d'énergie issue d'un mouvement **ordonnée**.

Chaleur : forme d'énergie issue d'un mouvement **desordonnée**.



Le travail du poids permet
générer de la chaleur.



L'apport de chaleur ne permet
pas de générer du travail.

Conclusion : le premier principe ne suffit pas à expliquer les évolutions naturelles.

- Besoin d'un variable thermodynamique pour exprimer le « desordre » : **l'entropie**
- Besoin d'un principe thermodynamique pour exprimer cette assymétrie : **le deuxième principe**

Entropie : définition thermodynamique

Un système à température T reçoit une quantité de chaleur δQ au cours d'une transformation infinitésimale. La variation d'entropie est donnée par :

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

Note 1: dS peut être vu comme l'apport de désordre au système.

Note 2 : en réalité δS (précisions plus tard).

1^{er} principe : $dU = \delta Q + \delta W \Rightarrow$ $dU = TdS - PdV$ (1)

Mathématiquement : $U = U(S, V)$: $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV$ (2)

Si on compare (1) et (2) :

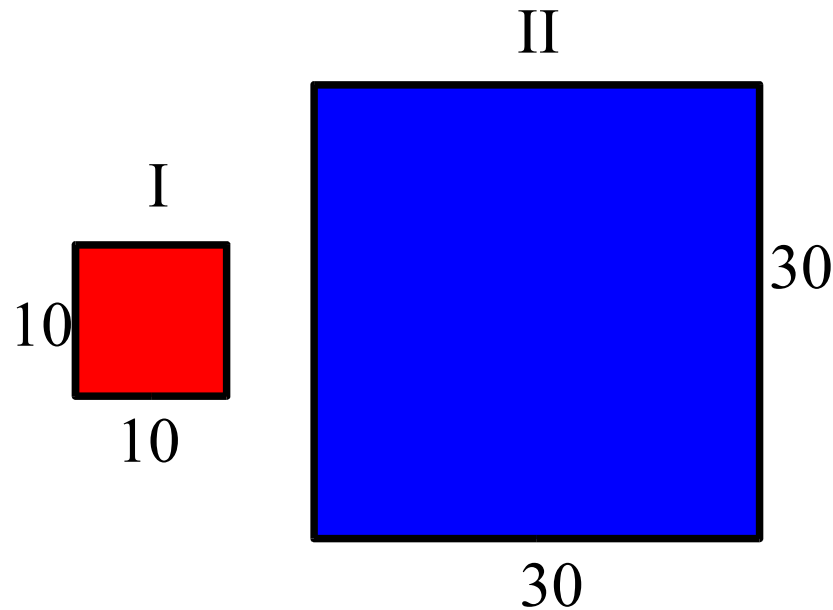
$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \quad \text{et} \quad P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$$

Entropie : examen microscopique

Transfert de chaleur entre 2 systèmes I et II

Modèle simplifié :

- Particule de vitesse v
- Particule de vitesse 0



- I est « chaud » et II est « froid »

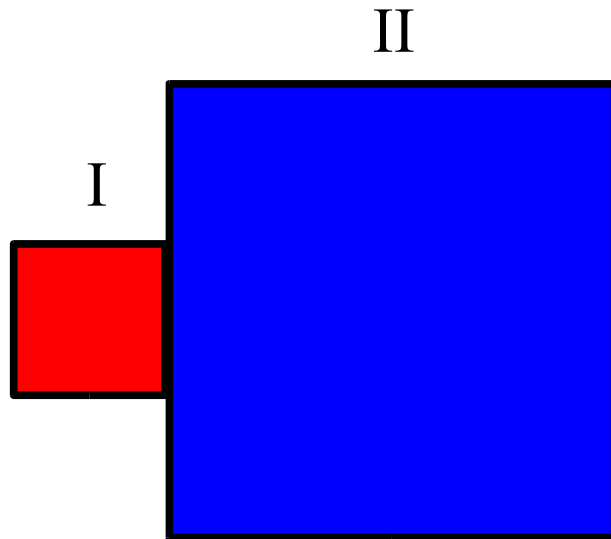
- 100 particules initialement en I sont susceptibles de transférer une énergie

$$e = \frac{1}{2} m v^2$$

- 900 particules initialement en II sont susceptibles de recevoir cette énergie
- Les particules restent dans leur système : seule « e », l'énergie, est transférée.

Entropie : examen microscopique

- Mise en contact thermique des 2 systèmes.

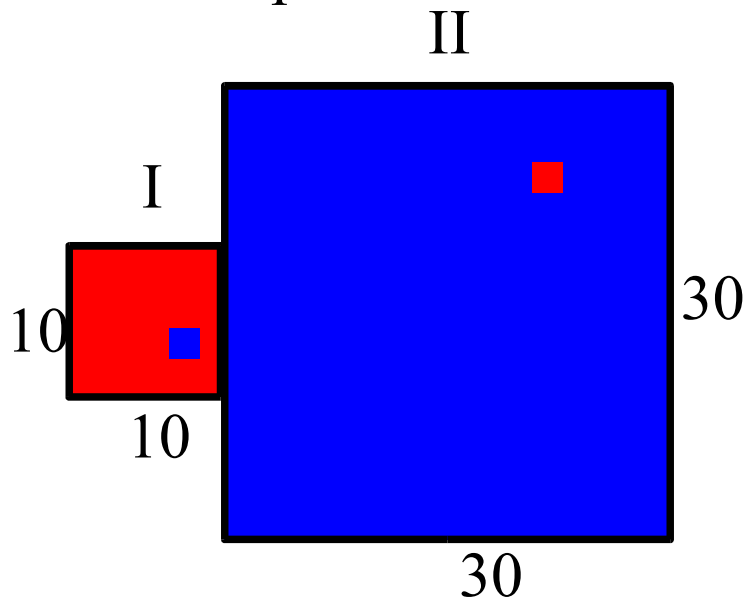


- Ω_I, Ω_{II} : Nombre de manières de distribuer les particules en I ou en II en restant dans le même état.

$$\Omega_I = 1 \quad \ln \Omega_I = 0$$

$$\Omega_{II} = 1 \quad \ln \Omega_{II} = 0$$

- Une particule de I donne son énergie à II



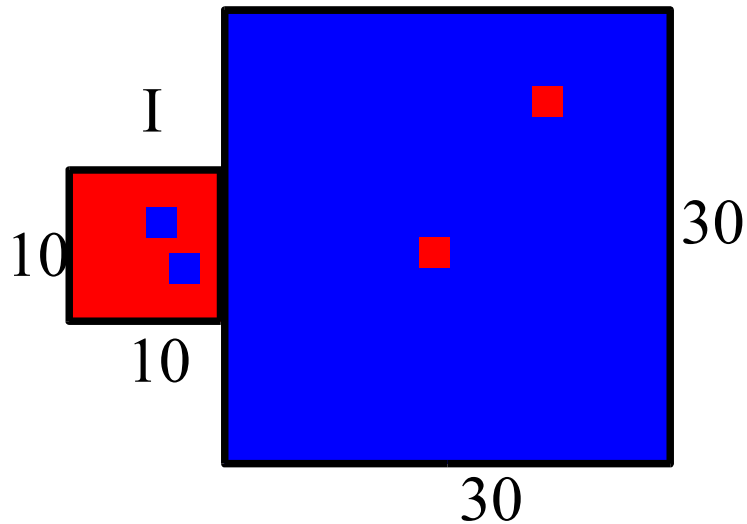
$$\Omega_I = 100 \quad \ln \Omega_I = 4,6$$

$$\Omega_{II} = 900 \quad \ln \Omega_{II} = 6,8$$

Entropie : examen microscopique

- Une deuxième particule de I donne son énergie à II

II



$$\Omega = C_N^n = \frac{N!}{n!(N-n)!}$$

$$\Omega_I = \frac{100!}{2!98!} = \frac{100 * 99}{2} = 4950$$

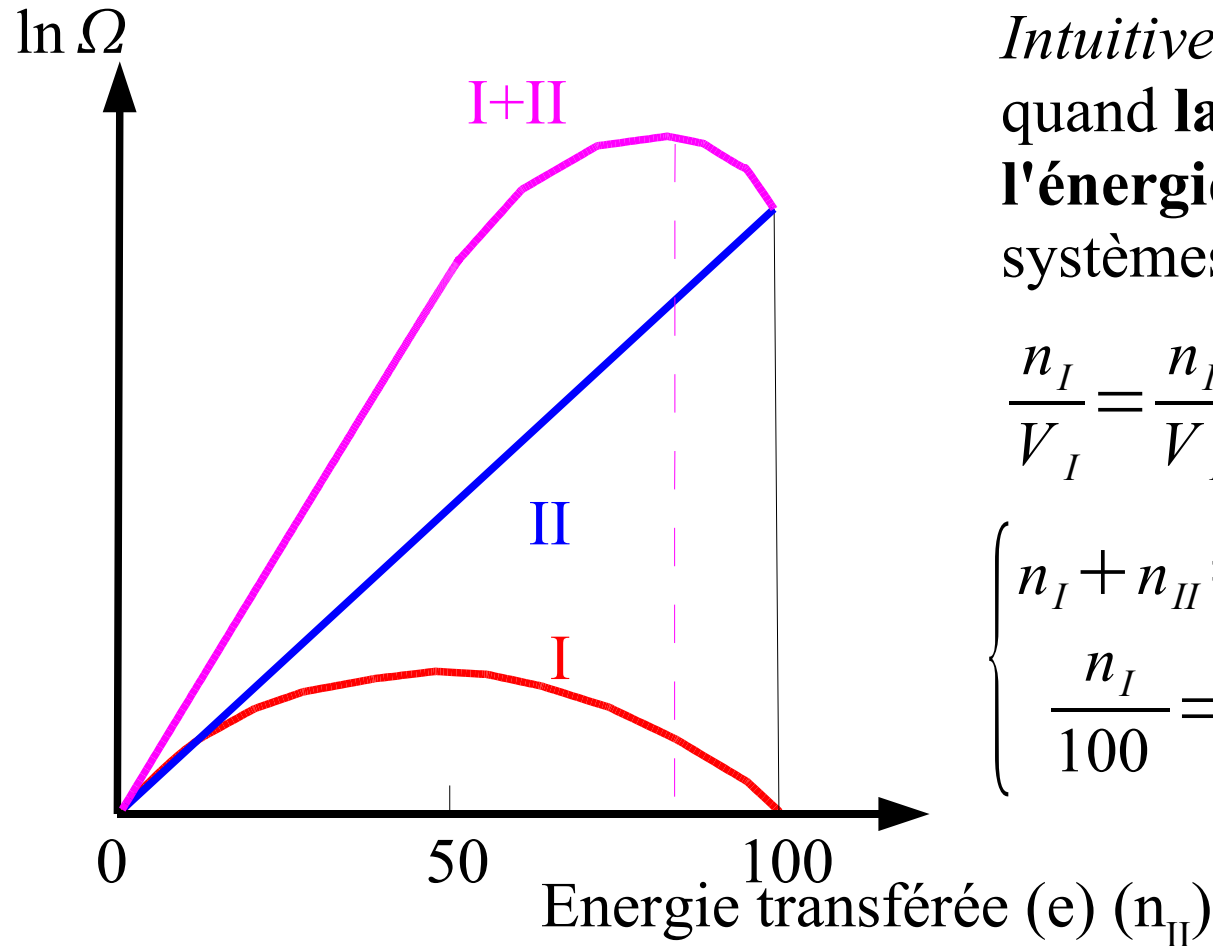
$$\Omega_{II} = \frac{900!}{2!898!} = \frac{900 * 899}{2} = 404550$$

$$\ln \Omega_I = 8,5$$

$$\ln \Omega_{II} = 12,6$$

Et la suite est à imaginer ...

Entropie : examen microscopique



Intuitivement, l'équilibre sera atteint quand **la densité d'atomes ayant l'énergie e est la même** dans les 2 systèmes :

$$\frac{n_I}{V_I} = \frac{n_{II}}{V_{II}} \quad \text{avec } n_I + n_{II} = 100 \quad \text{et} \\ V_I = 100 \quad \text{et } V_{II} = 900$$

$$\left\{ \begin{array}{l} n_I + n_{II} = 100 \\ \frac{n_I}{100} = \frac{n_{II}}{900} \end{array} \right\} \Rightarrow n_I = 10 \quad \text{et } n_{II} = 90$$

■ Ces valeurs correspondent au sommet de la courbe **I+II**

\Rightarrow L'équilibre thermique se produit pour le maximum de la somme :

$$\ln \Omega_I + \ln \Omega_{II}$$

Entropie : examen microscopique

⇒ $\ln \Omega_{\text{total}}$ rend compte du sens des évolutions naturelles des systèmes.

- Les transferts d'énergie se font du système chaud vers le système froid.
- Le transfert s'arrête lors que la densité d'énergie est la même dans les 2 systèmes
- L'équilibre est atteint pour le maximum de $\ln \Omega_{\text{total}}$

On définit microscopiquement l'ENTROPIE par : $S = k_B \ln \Omega$

L'entropie a les unités de la constante de Boltzmann (J K^{-1}).

$$k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$$

compatible du point de vue des unités avec la définition thermodynamique

Entropie : examen microscopique

$$\text{ENTROPIE : } S = k_B \ln \Omega$$

S est une variable d'état car le nombre de configurations équivalentes (Ω) ne dépend que de l'état du système.

Est-ce une grandeur intensive ou extensive ? Ω_I pour le système I
 Ω_{II} pour le système II

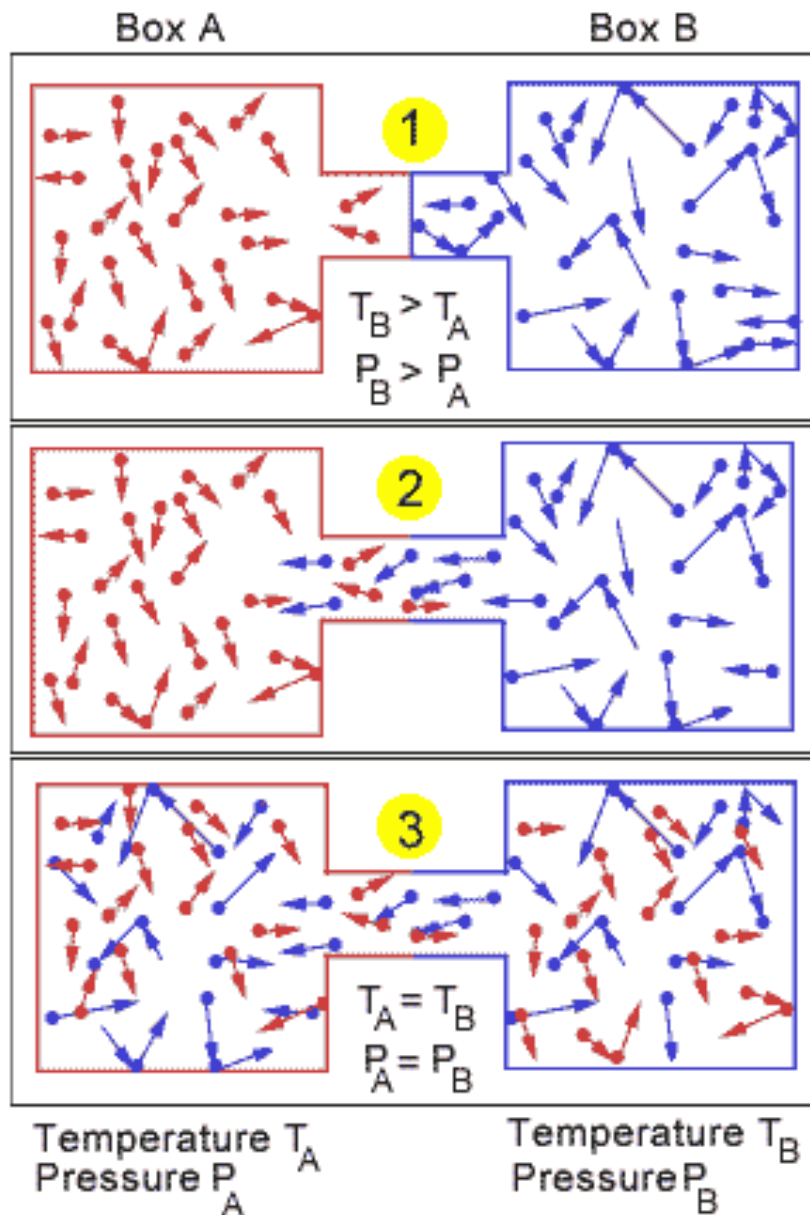
Quel est le nombre de configurations pour le système I+II ?

A chaque configuration de I on peut faire correspondre Ω_{II} de II.

$$\text{donc } \Omega = \Omega_I \Omega_{II} \Rightarrow S = k_B \ln(\Omega_I \Omega_{II}) = k_B \ln(\Omega_I) + k_B \ln(\Omega_{II}) = S_I + S_{II}$$

- **S est une variable extensive (variable intensive associé : T)**
- **S est une mesure du « desordre »**

Entropie : examen microscopique



Evolution naturelle :
augmentation du désordre.

Deuxième principe de la thermodynamique

Définition 1. Les transformations spontanées d'un **systeme isolé** sont accompagnées d'une augmentation de son entropie.

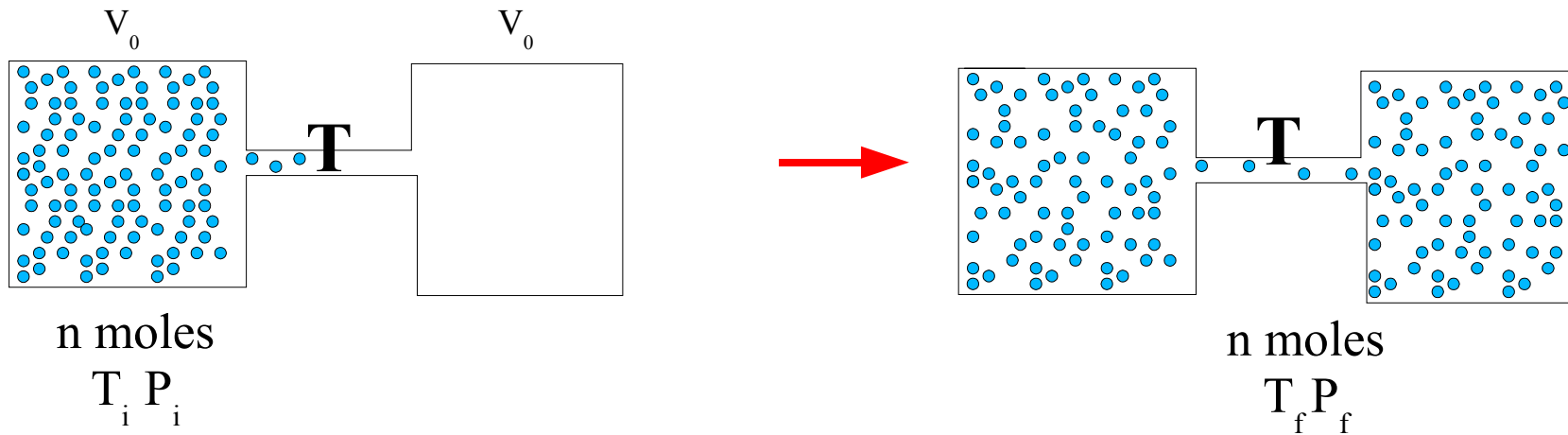
Définition 2 Un **systeme isolé** mis hors équilibre évolue spontanément jusqu'à ce que son entropie atteigne une valeur maximale compatible avec les contraintes imposées par l'extérieur.

Corolaire : l'entropie de l'Univers augmente.

Entropie de création :

il est possible d'augmenter l'entropie sans échange de chaleur

Exemple : effusion d'un gaz dans une enceinte adiabatique



ΔS^c , entropie de création : entropie créée à l'intérieur du système

Nous avons vu que dans les évolutions naturelles,
l'entropie ne peut pas diminuer : $\Delta S^c \geq 0$

Entropie d'un système non isolé

L'évolution entre les instants t et $t+dt$ donne lieu à un changement d'entropie :

$$dS = \delta S^e + \delta S^c \quad \text{avec}$$

δS^e entropie d'échange : entropie échangée avec le milieu

δS^c entropie de création : entropie créée à l'intérieur du système

$$\delta S^e = \frac{\delta Q}{T} \quad \text{et} \quad \delta S^c \geq 0$$

Entropie d'un système non isolé

Pour une évolution entre 2 états d'équilibre caractérisés par les températures initiales T_i et finale T_f :

$$\Delta S = \Delta S^e + \Delta S^c \quad (1) \quad \text{avec}$$

$$\Delta S^e = \int_{T_i}^{T_f} \frac{\delta Q}{T} \quad \text{et} \quad \Delta S^c \geq 0 \quad (2)$$

Avec (2) dans (1):

$$\Delta S \geq \int_{T_i}^{T_f} \frac{\delta Q}{T}$$

Si $\Delta S^c = 0$ alors le processus est **réversible**

Si $\Delta S^c > 0$ alors le processus est **irréversible**

Gaz parfait subissant une transformation réversible.

Calcul de l'entropie

Soit une transformation élémentaire réversible entre 2 états d'équilibre :

$$(p, V, T) \rightarrow (p+dp, V+dV, T+dT).$$

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

a) Transformation adiabatique :

$$\delta Q = 0 \quad \rightarrow \quad dS = 0 \quad \rightarrow \quad \Delta S = 0$$

b) Transformation isochore :

$$\delta Q = nc_v dT$$

$$\rightarrow dS = nc_v \frac{dT}{T} = n \frac{R}{\gamma - 1} \frac{dT}{T} \quad \rightarrow \quad \Delta S = S_f - S_i = n \frac{R}{\gamma - 1} \ln \frac{T_f}{T_i}$$

Gaz parfait subissant une transformation réversible.

Calcul de l'entropie

c) Transformation isobare :

$$\delta Q = nc_p dT \rightarrow dS = nc_p \frac{dT}{T} = nR \frac{\gamma}{\gamma-1} \frac{dT}{T}$$

$$\rightarrow \Delta S = S_f - S_i = nR \frac{\gamma}{\gamma-1} \ln \frac{T_f}{T_i}$$

c) Transformation isotherme :

$$\delta Q = -\delta W = p_{ext} dV = p dV = pV \frac{dV}{V} = nRT \frac{dV}{V}$$

$$\rightarrow dS = nR \frac{dV}{V} \rightarrow \Delta S = S_f - S_i = nR \ln \frac{V_f}{V_i} = nR \ln \frac{P_i}{P_f}$$

Fin