



 **SWISS
PLASMA
CENTER**

Faculté des Sciences de Base
Section de physique

Physique Générale II

Entropie et deuxième principe

Notes de cours du 29 avril 2020

Prof. Ivo Furno

PPB 119
1015 Lausanne
Switzerland

Editées par Benoît Labit
mis à jour le 2020-04-28 à 11:07:57

Avertissement : ces notes de cours ont été rédigées en urgence pendant la crise covid-19 et la fermeture du campus EPFL. Des "coquilles" peuvent s'être glissées et seront corrigées au fur et à mesure. Merci de votre compréhension.

Table des matières

1.1	Une nouvelle variable d'état : l'entropie S	3
1.2	Entropie pour un gaz parfait	6
1.3	Le diagramme $T - S$	6
1.4	Exemples de calcul de l'entropie	7

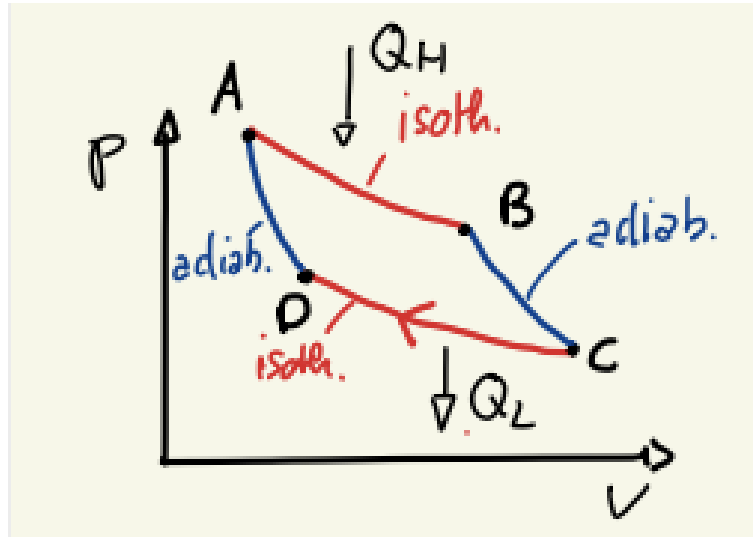
Entropie et deuxième principe

1.1 Une nouvelle variable d'état : l'entropie S

Nous avons discuté plusieurs aspects du 2ème principe mais pas encore une solide formulation mathématique. Les différents énoncés du deuxième principe sont basés sur l'observation que même si certains processus sont permis par le premier principe, ils n'ont pas lieu spontanément dans la nature. Par exemple :

- La chaleur *ne passe pas spontanément* d'un corps froid à un corps chaud.
- On ne peut pas transformer entièrement de la chaleur en travail mécanique.
- Le rendement d'un moteur est strictement inférieur à 1.
- La nature semble être irréversible : jamais une tasse brisée au sol ne se reconstruit toute seule !

Le but de ce cours est de formuler ces règles empiriques en loi plus générale, mathématiquement précise. Ceci nous amènera à la définition d'une nouvelle variable d'état : l'entropie S .



Reprenons le cycle de Carnot (ci-dessus) qui, pour rappel, est réversible et peut donc fonctionner comme réfrigérateur. Le rendement d'un moteur de Carnot vaut

$$\eta = 1 - \frac{|Q_L|}{|Q_H|} = 1 - \frac{T_L}{T_H} \Rightarrow \frac{|Q_L|}{|Q_H|} = \frac{T_L}{T_H},$$

avec les signes

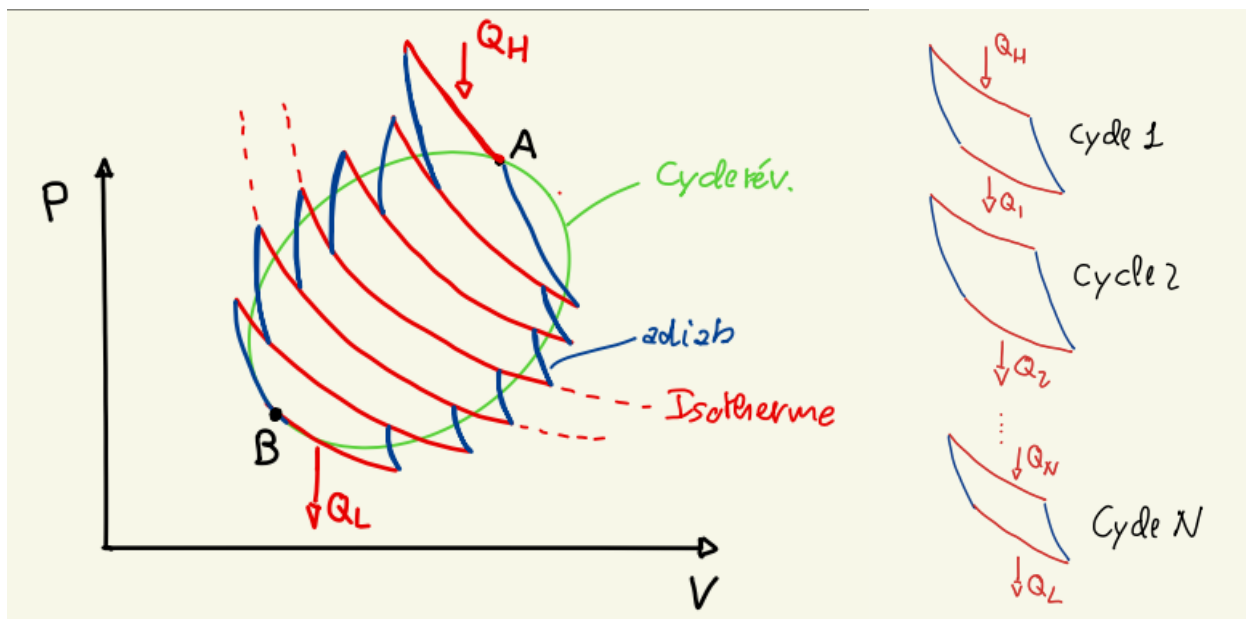
$$-\frac{Q_L}{T_L} = \frac{Q_H}{T_H} \quad \text{moteur et} \quad -\frac{Q_H}{T_H} = \frac{Q_L}{T_L} \quad \text{réfrigérateur.}$$

Donc sur le cycle de Carnot, on peut écrire

$$\frac{Q_H}{T_H} + \frac{Q_L}{T_L} = 0 \quad \Rightarrow \quad \sum \frac{Q}{T} = 0, \text{ ou bien } \oint \frac{\delta Q}{T} = 0.$$

Note 1 Pour démontrer le théorème de Carnot, nous avons utilisé uniquement le fait que le cycle de Carnot est réversible.

Note 2 Nous avons trouvé le même rendement que le cycle de Stirling "idéalisé" (sans pertes), donc réversible. Donc, pour autant que un cycle soit réversible et il "travaille" (échange) chaleur entre les deux températures fixes T_H et T_L , il semble que l'on puisse appliquer la formule de Carnot. En effet, les résultats de Carnot sont très généraux car **tout cycle réversible peut être vu comme une somme de cycles "infinitésimaux" de Carnot**. Démontrons ce résultat du point de vue graphique ci-dessous :

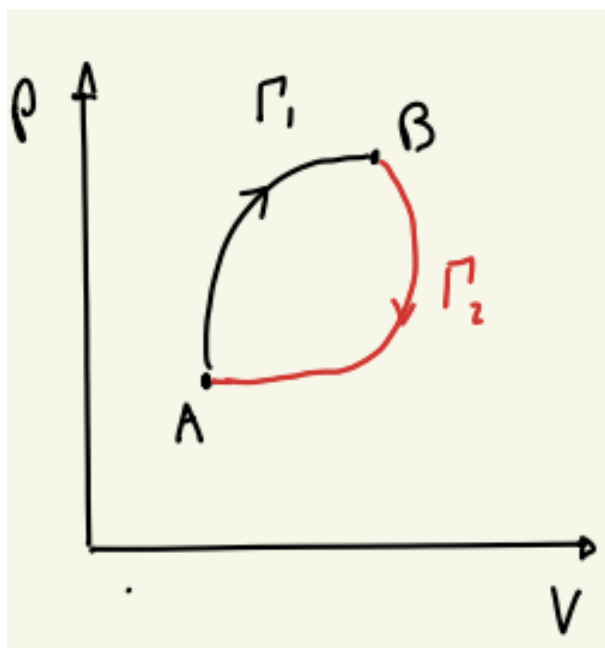


La chaleur rejetée par le cycle $i - 1$ est reçue par le cycle i . Les échanges "intermédiaires" se compensent donc

$$\oint_{\text{rev}} \frac{\delta Q}{T} = 0 \text{ pour tout cycle réversible.}$$

Si $\oint_{\text{rev}} \frac{\delta Q}{T} = 0$, alors $\oint_{A,\text{rev}}^B \frac{\delta Q}{T}$ est indépendant du chemin suivi (réversible).

Démonstration :



Pour le cycle ci-dessus, on a

$$\oint_{\text{rev}} \frac{\delta Q}{T} = \int_{A, \Gamma_1}^B \frac{\delta Q}{T} + \int_{B, \Gamma_2}^A \frac{\delta Q}{T} = 0,$$

mais le cycle est réversible donc le chemin Γ_2 peut être parcouru dans le sens inverse :

$$\int_{B, \Gamma_2, \text{rev.}}^A \frac{\delta Q}{T} = - \int_{A, \Gamma_2, \text{rev.}}^B \frac{\delta Q}{T} \quad \Rightarrow \quad \int_{A, \Gamma_1}^B \frac{\delta Q}{T} - \int_{A, \Gamma_2}^B \frac{\delta Q}{T} = 0.$$

Autrement dit

$$\int_{A, \Gamma_1}^B \frac{\delta Q}{T} = \int_{A, \Gamma_2}^B \frac{\delta Q}{T},$$

pour tous les chemins Γ_1 et Γ_2 réversibles. Donc l'intégrale ne dépend du parcours suivi.

La quantité $\int_{A, \text{rev.}}^B \frac{\delta Q}{T}$ représente la variation d'une variable d'état : l'entropie S .

$$S_B - S_A = \int_{A, \text{rev.}}^B \frac{\delta Q}{T} \quad \text{et} \quad dS = \frac{\delta Q}{T} \Big|_{\text{rev.}} \quad \text{est un différentiel exact.}$$

L'unité de l'entropie est $\frac{\text{J}}{\text{K}}$ ou parfois $\frac{\text{cal}}{\text{K}}$.

Remarque : L'entropie est une variable d'état donc $\Delta S = S_{\text{final}} - S_{\text{initial}}$ est toujours vrai, cependant, ce n'est *uniquement sur un chemin réversible* que l'on peut calculer ΔS avec $\int_{\text{initial}}^{\text{final}} \frac{\delta Q}{T}$.

Bonne nouvelle! Nous avons donc une nouvelle quantité pour décrire un système thermodynamique : p , V , T , n et S , et dans la section suivante, nous allons dériver une équation d'état pour les gaz parfaits avec S .

1.2 Entropie pour un gaz parfait

En se rappelant que le premier principe de la thermodynamique s'écrit $dU = \delta Q - \delta W$, que $\delta W = pdV$ et que $dU = nC_V dT$, on peut écrire

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \Big|_{\text{rev.}} = \frac{dU + \delta W}{T} \Big|_{\text{rev.}} = \frac{dU + pdV}{T} \Big|_{\text{rev.}} = nC_V \frac{dT}{T} \Big|_{\text{rev.}} + \frac{pdV}{T} \Big|_{\text{rev.}}.$$

De plus, la loi des gaz parfaits $pV = nRT$ donne : $d(pV) = Vdp + pdV = nRdT$ (pas de variation de quantité de matière) soit $pdV = nRdT - Vdp$. Ce qui donne

$$dS = nC_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dT}{T} - V \frac{dp}{T},$$

où l'on a laissé tomber la notation $|_{\text{rev.}}$ pour plus de clarté. De plus, toujours par la loi des gaz parfaits, on peut écrire $\frac{V}{T} = \frac{nR}{p}$, ce qui donne

$$dS = (nC_V + nR) \frac{dT}{T} - nR \frac{dp}{p} = nR \left[\left(1 + \frac{C_V}{R}\right) \frac{dT}{T} - \frac{dp}{p} \right].$$

En intégrant, on obtient :

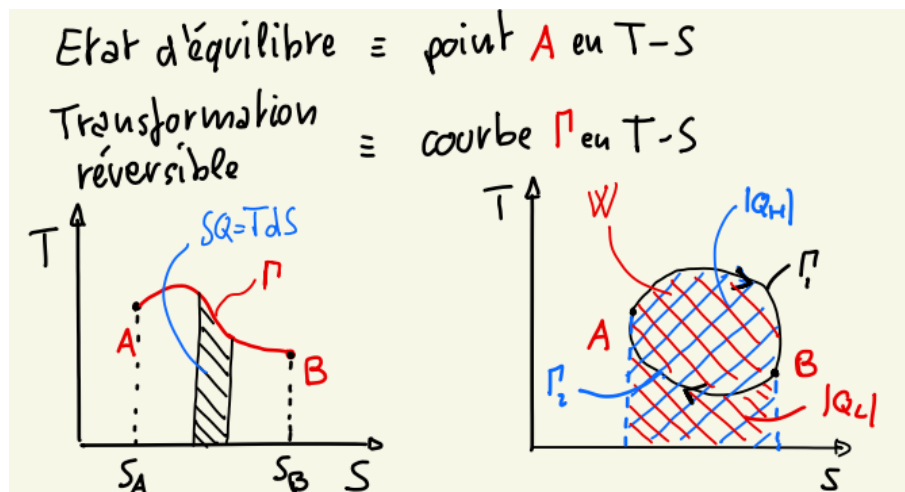
$$S = nR \left[\ln \left(T^{1 + \frac{C_V}{R}} \right) - \ln(p) \right] + \text{const.} = nR \ln \left(\frac{T^{1 + \frac{C_V}{R}}}{p} \right) + \text{const.}$$

En exprimant l'exposant de T en fonction de l'index adiabatique γ : $1 + \frac{C_V}{R} = \frac{R+C_V}{R} = \frac{C_P}{R} = \frac{C_P}{R} \frac{C_V}{C_V} = \gamma \frac{C_V}{R} \Rightarrow \frac{C_V}{R} (\gamma - 1) = 1 \Rightarrow \frac{C_V}{R} = \frac{1}{\gamma - 1} \Rightarrow 1 + \frac{1}{\gamma - 1} = \frac{\gamma}{\gamma - 1}$, on obtient finalement une autre équation d'état pour les gaz parfaits avec les variables d'états p , T , n et S :

$$S = nR \ln \left(\frac{T^{\frac{\gamma}{\gamma-1}}}{p} \right) + \text{const.}$$

1.3 Le diagramme $T - S$

Comme l'entropie est une variable d'état, elle peut être utilisée pour représenter l'état d'un système dans un diagramme. On utilise souvent le diagramme $T-S$. Toutes les autres grandeurs peuvent s'exprimer en fonction de T et S : $U = U(T, S)$, $p = p(T, S)$, $V = V(T, S)$, etc... Un exemple de diagramme $T-S$ est donné sur la figure ci-dessous :



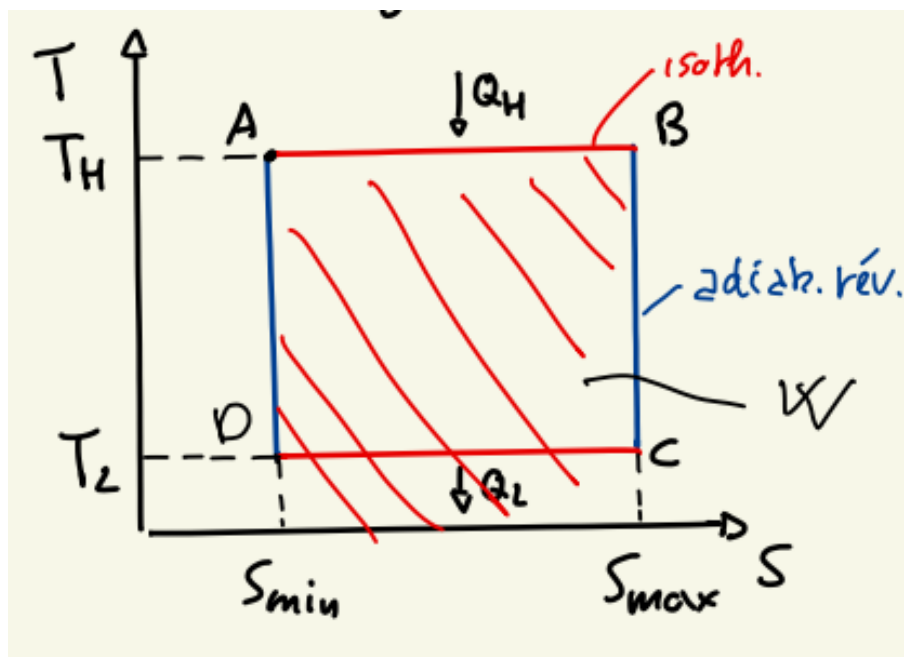
Ce diagramme est utile pour calculer les chaleurs mises en jeu, puisque

$$\delta Q = T dS \text{ (rév.)}, \quad Q = \int_{A, \text{rév.}, \Gamma}^B T dS \rightarrow \text{aire sous la courbe } \Gamma.$$

Pour un cycle (figure de droite ci-dessus), l'aire sous la courbe Γ_1 correspond à $|Q_H|$ et l'aire sous la courbe Γ_2 correspond à $|Q_L|$, donc $Q_{\text{cycle}} = W = \text{aire (moteur)} = |Q_H| - |Q_L|$.

Diagramme $T - S$ d'un cycle de Carnot

Pour rappel, ce cycle est constitué de 2 isothermes et 2 adiabatiques. Dans le diagramme $T - S$, le cycle de Carnot a l'allure représentée ci-dessous :



Note : Pour une transformation adiabatique réversible, $\delta Q = 0 \Leftrightarrow dS = 0$, donc une adiabatique réversible est une transformation iso-entropique.

Pour le cycle de Carnot

$$W = Q = (S_{\max} - S_{\min}) \times (T_H - T_L) \Leftrightarrow Q_H = (S_{\max} - S_{\min}) \times T_H,$$

et retrouver le rendement connu de ce cycle :

$$\eta = \frac{|W|}{|Q_H|} = \frac{(S_{\max} - S_{\min}) \times (T_H - T_L)}{(S_{\max} - S_{\min}) \times T_H} = 1 - \frac{T_L}{T_H}.$$

1.4 Exemples de calcul de l'entropie

Liquéfaction "réversible"

Supposons un réservoir thermique à $T = 0^\circ\text{C}$ en contact avec 1 kg de glace à 0°C . La glace fond entièrement en restant \sim à la même $T = 0^\circ\text{C}$. Le tout est isolé de l'environnement. Quelle est la variation d'entropie de la glace ? Quelle est la variation d'entropie totale ?

$$\Delta S_{\text{glace}} = \int_{\text{rév.}} \frac{\delta Q}{T} = \underbrace{\frac{1}{T}}_{=\text{const}} \int_{\text{rév.}} \delta Q = + \frac{Q_{\text{tot}}}{T} = \frac{m_g L_g}{T} \simeq \frac{1 \times 80}{273} = 0.3 \text{ kcal/K},$$

où le signe "+" indique que la chaleur est reçue par la glace et L_g est la chaleur latente de fusion. Pour le réservoir :

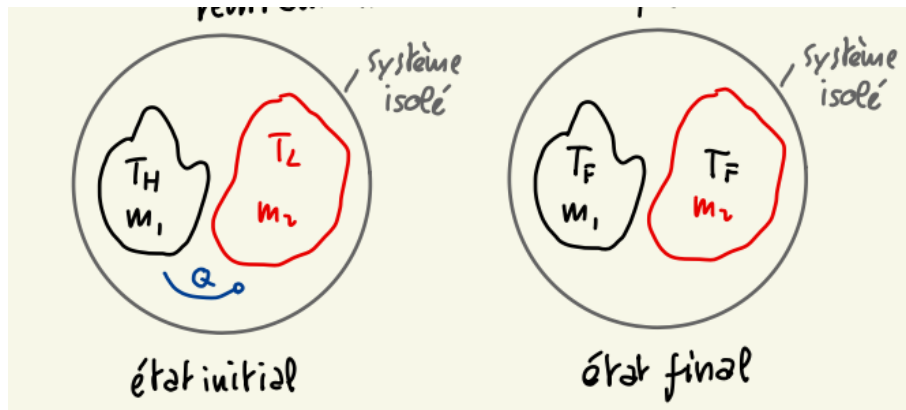
$$\Delta S_{\text{rés.}} = \frac{1}{T} \int_{\text{rév.}} \delta Q = -\frac{Q_{\text{tot}}}{T} = -\frac{m_g L_g}{T} \simeq -0.3 \text{ kcal/K},$$

où le signe "-" indique que la chaleur est perdue par le réservoir. La variation totale d'entropie est donc :

$$\Delta S_{\text{tot.}} = \underbrace{\Delta S_{\text{glace}}}_{>0} + \underbrace{\Delta S_{\text{rés.}}}_{<0} = 0 \quad (\text{processus réversible}).$$

Deux corps à température différente mis en contact thermique

Cette situation plus "réaliste" est illustrée par la figure ci-dessous :



Il s'agit d'une transformation irréversible. Ce n'est pas une succession d'état d'équilibre car les deux températures sont différentes. Sans faire les calculs, on peut déterminer le signe de $\Delta S_{\text{tot.}}$. Après avoir remarqué que pour la température finale T_F , on a : $T_L < T_F < T_H$, on peut écrire

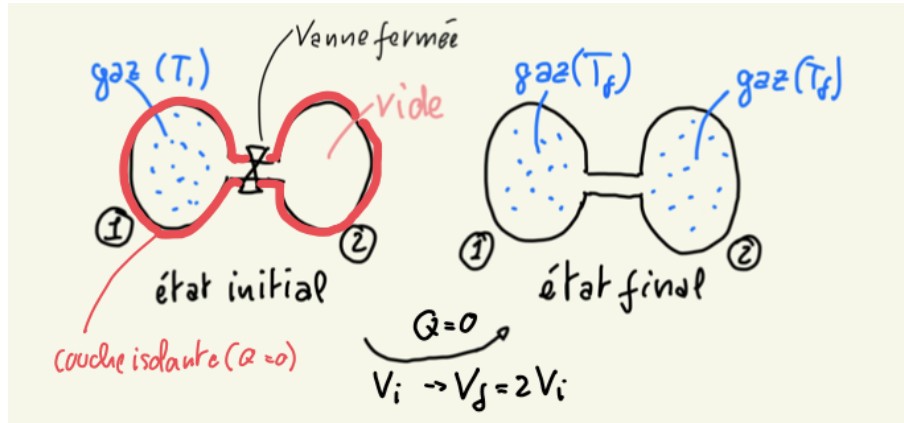
$$\Delta S_{\text{tot}} = \underbrace{- \int_{H,\text{rév}} \frac{|\delta Q|}{T}}_{\text{donne de la chaleur}} + \underbrace{\int_{L,\text{rév}} \frac{|\delta Q|}{T}}_{\text{reçoit de la chaleur}}.$$

On peut approximer l'intégrale en utilisant une température moyenne (comme si on donnait la même chaleur à température constante).

$$\Delta S_{\text{tot}} \simeq - \int_{H,\text{rév}} \frac{|\delta Q|}{\overline{T}_H} + \int_{L,\text{rév}} \frac{|\delta Q|}{\overline{T}_L} = -\frac{1}{\overline{T}_H} \int_{\text{rév}} |\delta Q| + \frac{1}{\overline{T}_L} \int_{\text{rév}} |\delta Q| = -\frac{|Q|}{\overline{T}_H} + \frac{|Q|}{\overline{T}_L} = |Q| \left(\frac{1}{\overline{T}_L} - \frac{1}{\overline{T}_H} \right) > 0$$

car $T_L < \overline{T}_L < T_F < \overline{T}_H < T_H$. Donc $\Delta S_{\text{tot}} > 0$, l'entropie totale augmente pour cette transformation irréversible.

Détente de Joule



Nous avons déjà étudié cette transformation, représentée ci-dessus, dans le cadre du premier principe de la thermodynamique comme exemple de transformation adiabatique irréversible : $Q = 0$ et $W = 0$ donc $\Delta U = 0$ et $\Delta T = 0$ pour un gaz parfait à l'équilibre.

Même si le système passe à travers une série d'états hors-équilibre pour lesquels p , T et V ne sont même pas définis, peut-on dire quelque chose concernant la variation d'entropie ? Par exemple, peut-on dire que $\Delta S_{\text{gaz}} = 0$ puisque $\delta Q = 0$? La réponse est **non** ! car la transformation est irréversible et on ne sait calculer une variation d'entropie que pour les transformations réversibles : $\Delta S_{\text{gaz}} = \int_{\text{ini.}}^{\text{fin.}} \frac{\delta Q}{T} \Big|_{\text{rév.}}$. Mais l'entropie est une variable d'état ! on peut donc choisir n'importe quel chemin *réversible* qui nous amène du même état initial au même état final et ainsi évaluer la variation d'entropie de la détente de Joule. Prenons, par exemple, la détente isotherme pour laquelle $dU = 0$ puisque T est constant :

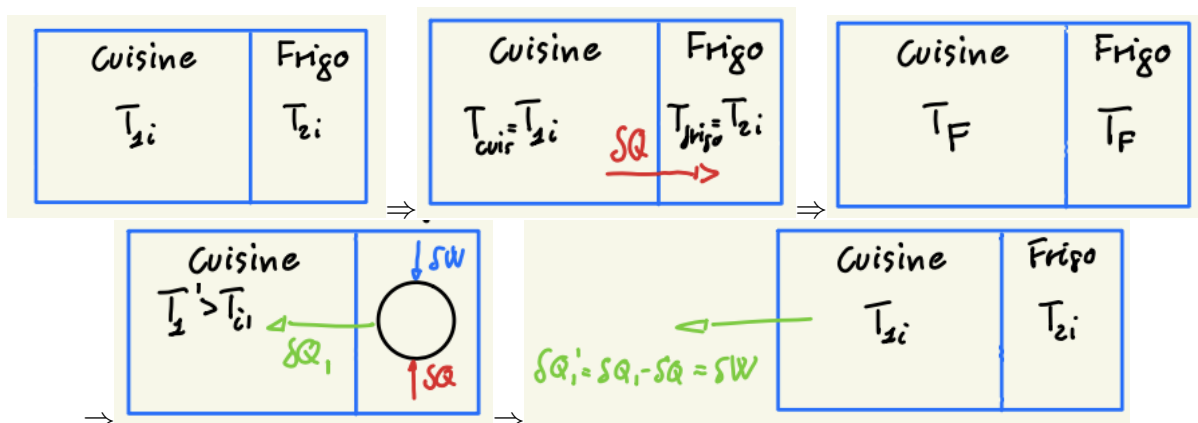
$$\Delta S_{\text{gaz}} = \int_{\text{ini.}}^{\text{fin.}} \frac{\delta Q}{T} \Big|_{\text{rév.}} = \int_{\text{ini.}}^{\text{fin.}} \frac{\delta W}{T} = \int_{\text{ini.}}^{\text{fin.}} \frac{pdV}{T} = \frac{1}{T} \int_{\text{ini.}}^{\text{fin.}} pdV.$$

On termine le calcul en utilisant la loi des gaz parfaits $pV = nRT$ et en remarquant que $V_{\text{fin.}} = 2V_{\text{ini.}}$:

$$\Delta S_{\text{gaz}} = \frac{1}{T} \int_{\text{ini.}}^{\text{fin.}} pdV = \frac{1}{T} \int_{\text{ini.}}^{\text{fin.}} nR \frac{dV}{V} = nR \ln \left(\frac{V_{\text{fin.}}}{V_{\text{ini.}}} \right) = nR \ln(2) > 0.$$

Nous aurions pu trouver le même résultat en utilisant l'expression de l'entropie pour les gaz parfaits.

Cycle réfrigérateur (irréversible) dans la cuisine



L'idée de l'exercice consiste à faire un cycle i.e. arriver à un état final identique à l'état initial en débranchant et rebranchant le réfrigérateur.

- On part de l'état initial (vignette #1, ci-dessus) pour lequel $T_{1,i} > T_{2,i}$ (par exemple : $T_{1,i} = 20^\circ\text{C}$ et $T_{2,i} = 5^\circ\text{C}$).
- On débranche le réfrigérateur : la chaleur δQ passe de la cuisine au réfrigérateur (vignette #2) selon le deuxième principe et le transfert de chaleur s'arrête quand les températures du réfrigérateur et de la cuisine sont égales : $T_1 = T_2 = T_F$ (vignette #3). Calculons la variation d'entropie

$$dS_{\text{tot}} = dS_{\text{cuisine}} + dS_{\text{réfrigérateur}} \simeq -\frac{|\delta Q|}{T_1} + \frac{|\delta Q|}{T_2} > 0,$$

puisque $\overline{T_2} < \overline{T_1}$. Remarquons que ce processus est irréversible. Une fois l'équilibre thermique atteint, nous avons une cuisine plus froide et un réfrigérateur plus chaud. Donc, pour boucler le cycle, il faut rebrancher le réfrigérateur.

- Ok, c'est fait. Le compresseur extrait de la chaleur du réfrigérateur et l'injecte dans la cuisine... mais pour cela il faut du travail δW (vignette #4)! Pour revenir à $T_{2,i}$, il faut extraire la quantité δQ du réfrigérateur. La cuisine reçoit quant à elle : $\delta Q_1 = \delta Q + \delta W > \delta Q$ donc la température dans la cuisine est supérieure à la température initiale : $T'_1 > T_{1,i}$ donc le système n'est pas revenu à l'état initial!
- Pour revenir à l'état initial et donc compléter le cycle, il faut évacuer la chaleur $\delta Q'_1$ en surplus de la cuisine vers le monde extérieur (vignette #5)

Nous avons donc complété un cycle irréversible. Quelle est la variation de la quantité $\frac{\delta Q}{T}$ du système *cuisine + réfrigérateur* ?

$$\sum_{\text{cycle irrev.}} \frac{\delta Q}{T} \simeq \frac{\delta Q'_1}{T'_1} < 0,$$

car $\delta Q'_1$ est perdue par le système. Donc pour un cycle *irréversible*, on a

$$\sum_{\text{cycle irrev.}} \frac{\delta Q}{T} \neq \Delta S.$$