

Chap.5 – Deuxième principe de la thermodynamique (un principe d'évolution)

1. Deuxième principe de la thermodynamique

- 1.1. Nécessité d'un autre principe : sens d'évolution du système
- 1.2. Définition d'un thermostat
- 1.3. Enoncé du deuxième principe
- 1.4. Cas particulier d'un système isolé
- 1.5. Identités thermodynamiques
- 1.6. Utilisation du deuxième principe

2. Expression de la variation d'entropie

- 2.1. Variation d'entropie d'un gaz parfait
- 2.2. Variation d'entropie d'une phase condensée
- 2.3. Evolution isentropique d'un GP - Lois de Laplace
- 2.4. (*Complément*) Diagramme entropique pour quelques évolutions d'un GP

3. Application du 2^{ème} principe à quelques transformations

- 3.1. Contact thermique avec un thermostat
- 3.2. Contacts thermiques successifs avec deux thermostats
- 3.3. Contact thermique avec une source de température variable
- 3.4. Evolution monotherme et monobare d'un GP
- 3.5. Conversion d'énergie mécanique en énergie interne
- 3.6. Détente de Joule-Gay-Lussac
- 3.7. Détente de Joule-Thomson

4. Interprétation statistique de l'entropie

- 4.1. Description à l'échelle microscopique – Microétats
- 4.2. Probabilité d'un macroétat à l'équilibre thermodynamique
- 4.3. Expression de l'entropie statistique
- 4.4. Troisième principe de la thermodynamique

Intro :

Ce chapitre aborde un aspect fondamental de la thermodynamique. Il apparaît clairement que le premier principe est insuffisant pour rendre compte du sens d'évolution d'un système thermodynamique. Le deuxième principe de la thermodynamique fournit ce critère d'évolution, en introduisant le concept d'entropie.

Le principal objectif de ce chapitre sera d'appliquer ce nouveau principe afin de déterminer si une transformation envisagée est réalisable ou non. On s'attachera particulièrement à déterminer si une transformation est ou non réversible en effectuant des bilans d'entropie. Grâce à l'étude de quelques exemples, il s'agira aussi de préciser l'origine physique de l'irréversibilité des transformations réelles.

Dans une dernière partie, on donnera une signification statistique au concept d'entropie. En faisant le lien entre les échelles microscopique et macroscopique, on dégagera le sens profond de cette grandeur, représentative du « désordre microscopique » inaccessible à l'échelle macroscopique.

1. Deuxième principe de la thermodynamique

1.1. Nécessité d'un autre principe : sens d'évolution du système

Certaines transformations sont compatibles avec le premier principe sans pour autant être réalisables. C'est le cas par exemple de la transformation inverse de la détente de Joule-Gay-Lussac : on sait que le gaz ne va pas spontanément retourner dans l'enceinte 1, laissant vide l'enceinte 2. Pourtant cette transformation hypothétique ne contredit en rien le premier principe.

Un autre exemple est celui de la mise en contact de deux solides de température différente. L'expérience montre que les échanges thermiques vont se faire du solide le plus chaud vers le solide le plus froid. L'inverse est expérimentalement impossible, mais le premier principe ne l'interdit pas.

L'exemple d'introduction du chapitre précédent en est une autre illustration. Un oscillateur enfermé avec de l'air dans une enceinte indéformable et calorifugée se stabilise suite aux frottements exercés par l'air, et l'on observe une augmentation de température de l'air. L'expérience montre que la transformation inverse, au cours de laquelle l'air se refroidit spontanément et met en mouvement l'oscillateur, est impossible. Pourtant le premier principe ne l'interdit pas.

A ce stade du cours, la thermodynamique semble donc incomplète. Il faut lui ajouter un nouveau principe, un critère d'évolution du système, précisant dans quel sens celui-ci peut évoluer. Certaines transformations (idéales, jamais vraiment réalisables) peuvent se faire dans les deux sens (transformation *réversibles*) ; d'autres dans un seul (transformation *irréversible*). Le deuxième principe, et son concept clef d'*entropie*, va nous permettre de déterminer théoriquement si une évolution est *réversible* ou *irréversible*.

1.2. Définition d'un thermostat

On sera souvent amené à considérer des situations où le système est en contact avec un autre système *fermé n'échangeant aucun travail et capable d'échanger de la chaleur sans que sa température varie*. Ce type de système s'appelle un **thermostat**. On parle aussi de *source idéale de chaleur*.

Cette définition suppose implicitement que la température du thermostat est uniforme. Concrètement, l'air de la pièce, ou un bain d'eau maintenu à température constante (TP chimie) peuvent généralement être considérés comme des thermostats. Un système réel peut être considéré comme un thermostat si sa capacité thermique C_V est très grande. Celle-ci étant extensive, ce sont généralement des systèmes renfermant une grande quantité de matière.

1.3. Énoncé du deuxième principe

- 1) Pour tout système, il existe une grandeur extensive nommée entropie S
- 2) L'entropie est une fonction d'état : sa variation lors du passage d'un état d'EQ à un autre ne dépend que des valeurs des paramètres d'états dans les deux états d'EQ.
- 3) Pour tout système fermé, en contact avec un thermostat de température T_e , et subissant une transformation élémentaire :

$$\begin{cases} dS = \delta S_e + \delta S_c \\ \delta S_e = \frac{\delta Q}{T_e} \\ \delta S_c \geq 0 \end{cases}$$

δQ le transfert thermique reçu par le système depuis le thermostat, et **$\delta S_c = 0$ pour une évolution réversible**

Commentaires très importants :

- Pour une transformation finie (non élémentaire), le système étant en contact avec un thermostat, il suffit d'intégrer (de « sommer ») :

$$\begin{cases} \Delta S = S_e + S_c \\ S_e = \frac{Q}{T_e} \\ S_c \geq 0 \end{cases}$$

- S est l'entropie du système. Ses variations sont **notées ΔS (ou dS)** car S est une fonction d'état : sa variation est *indépendante du chemin suivi* (i.e. de la transformation subie)
- S_e (ou δS_e) s'appelle l'entropie *échangée*, car elle est associée à un échange d'énergie par transfert thermique. C'est une *quantité qui dépend du chemin suivi*, d'où la notation « δ » si elle est élémentaire
- S_c (ou δS_c) s'appelle l'entropie *créée*. C'est une *quantité qui dépend du chemin suivi* (d'où le « δ »)
- Pour une transformation **réversible** : $\delta S_c = 0$.
- Pour une transformation **irréversible** : $\delta S_c > 0$. Cette inégalité **fournit le critère d'évolution du 2^{ème} principe !!** En effet, une transformation *envisagée* et pour laquelle l'entropie créée serait négative est irréalisable.
- Si le système est en contact avec N thermostats de température T_{e_i} :

$$\delta S_e = \sum_{i=1}^N \frac{\delta Q_i}{T_{e_i}}$$

- Une évolution adiabatique réversible est *isentropique*, la réciproque est fausse

Remarques :

- L'entropie s'exprime en J.K^{-1}
- Au lieu d'écrire une égalité et de parler d'entropie créée, on aurait pu écrire simplement $dS \geq \delta S_e$. L'intérêt de cette écriture est qu'elle fait apparaître clairement une inégalité, signifiant que l'entropie est une grandeur non conservative
- Autrement dit, la présence de $\delta S_c \geq 0$ dans le bilan d'entropie *signifie que l'entropie n'est pas une grandeur physique conservative*. Contrairement à l'énergie, qui ne peut être créée, mais uniquement échangée.

1.4. Cas particulier d'un système isolé

Dans le cas d'un système isolé, l'entropie du système ne peut qu'augmenter :

$$\Delta S = S_c \geq 0$$

Ainsi, un système *isolé* abandonné à lui-même va *spontanément évoluer de manière à augmenter son entropie*. Lorsqu'il atteint l'équilibre thermodynamique, son entropie n'augmente plus et a donc *atteint sa valeur maximale*.

Dans ce cas, l'augmentation de l'entropie est une indication de la flèche du temps. L'entropie d'un système *isolé* croît lorsque le temps s'écoule.

1.5. Identités thermodynamiques

Si l'on considère un corps pur au cours d'une évolution réversible et soumis uniquement au travail des forces de pression, on peut établir la relation suivante :

$$\text{Identité thermodynamique relative à l'énergie interne :}$$
$$dU = TdS - PdV$$

Cette relation pourra être intégrée entre un état initial et un état final afin de **calculer la variation de l'entropie ΔS pour une transformation quelconque** (non réversible).

En effet, la variation d'une fonction d'état ne dépend pas du chemin suivi, on pourra donc toujours utiliser cette relation, même pour une transformation brutale.

Par contre, l'identification $\delta W = -PdV$ et $\delta Q = TdS$ n'est valable que pour une évolution réversible.

L'identité thermodynamique suggère de traiter l'énergie interne comme une fonction de S et V. Cela n'a rien de surprenant puisque U et S sont des fonctions d'état, donc fonction de T et V. Par changement de variable, on peut exprimer T en fonction de V et S, et finalement U en fonction de S et V.

Par identification avec la définition de la différentielle de $U(S, V)$, on peut écrire :

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

En thermodynamique, ces relations peuvent être prises comme définitions thermodynamiques de la pression et de la température.

On peut enfin établir une autre identité thermodynamique, qui fait intervenir cette fois-ci l'enthalpie :

$$\text{Identité thermodynamique relative à l'enthalpie :}$$
$$dH = TdS + VdP$$

1.6. Utilisation du deuxième principe

Lorsque l'on étudie l'évolution d'un système, on souhaitera généralement établir si cette évolution est possible. Si elle l'est, on pourra étudier si elle est réversible.

Méthode de calcul

- Calcul de la variation d'entropie du système ΔS par intégration d'une identité thermodynamique
- Calcul de l'entropie échangée S_e à l'aide du premier principe pour évaluer le transfert thermique
- Calcul de l'entropie créée S_c grâce au 2^{ème} principe

Le calcul de l'entropie créée au cours d'une transformation ne peut se faire qu'avec la relation :

$$S_c = \Delta S - S_e$$

2. Expression de la variation d'entropie

D'après le paragraphe précédent, il faut pouvoir évaluer la variation d'entropie du système sans utiliser la relation du 2^{ème} principe pour la transformation étudiée. Pour cela, on utilise les identités thermodynamiques. On démontre ici les expressions de ΔS pour les deux types de systèmes simples que l'on a traité jusqu'ici : le gaz parfait et les phases condensées incompressibles et indilatables.

2.1. Variation d'entropie d'un gaz parfait

- Comment s'appelle la relation entre C_V et C_P ? Quelle est-elle pour un gaz parfait ?
- Déterminer la variation d'entropie d'un gaz parfait au cours d'une transformation d'un état initial à un état final :
 - en fonction de T et V initiaux et finaux
 - en fonction de P et V initiaux et finaux
 - en fonction de P et T initiaux et finaux

Il existe plusieurs méthodes équivalentes, mais le principe est toujours le même : on intègre une identité thermodynamique. Il faut pouvoir retrouver ces relations très rapidement.

Remarque : Ces résultats ont été obtenus en supposant les capacités thermiques (ou γ) indépendantes de la température. C'est toujours le cas pour un GPM, mais ce n'est vrai qu'aux températures usuelles pour un GPD (cf. blocage des degrés de liberté de rotation à basse température, effet quantique).

2.2. Variation d'entropie d'une phase condensée

En modélisant de manière simplifiée les phases condensées comme étant indilatables et incompressibles, et en supposant par ailleurs que leur capacité thermique est indépendante de la température, on peut établir l'expression de la variation d'entropie en fonction des températures initiale et finale.

- Déterminer cette expression dans le cadre du modèle simple proposé.

2.3. Evolution isentropique d'un GP - Lois de Laplace

Dans le cas d'une évolution quasi-statique isentropique d'un gaz parfait, on peut démontrer les lois de Laplace à partir des expressions de ΔS obtenues ci-dessus.

- Retrouver les lois de Laplace établies au chapitre précédent, grâce au calcul d'entropie.

Remarque : Au chapitre précédent, on avait démontré ces relations dans le cas quasi-statique adiabatique. Or une évolution quasi-statique adiabatique est nécessairement réversible car l'équilibre interne du gaz (P définie) ne peut être obtenu qu'en faisant évoluer lentement la pression exercée sur le piston, de sorte que $P_{ext} = P$ tout au long de la transformation. La démonstration dans le cas isentropique inclut donc bien le cas adiabatique quasi-statique.

2.4. (Complément) Diagramme entropique pour quelques évolutions d'un GP

Les identités thermodynamiques suggèrent clairement que les grandeurs (T, S) sont « couplées », au même titre que les grandeurs (P, V). Par analogie avec le diagramme de Watt en coordonnées (P, V), on peut représenter l'évolution d'un système en coordonnées (T, S) : c'est le diagramme entropique. Il n'a de véritable intérêt que lorsque la transformation étudiée est réversible.

- Etablir l'expression de la courbe T(S) pour un GP, dans les cas suivants :
 - évolution adiabatique réversible
 - évolution isotherme réversible
 - évolution isobare réversible
 - évolution isochore réversible
- Dans le cas d'une transformation réversible, repérer la valeur absolue et le signe de Q sur le diagramme

3. Application du 2^{ème} principe à quelques transformations

Sur les quelques exemples qui suivent, on va effectuer un bilan d'entropie afin de déterminer l'entropie créée au cours d'une transformation. On discute aussi de l'origine physique de l'irréversibilité.

3.1. Contact thermique avec un thermostat

Le système est un solide indéformable, initialement à T_i , en contact avec un thermostat à température T_e . L'ensemble est isolé de l'extérieur.

- Faire alors un bilan d'entropie pour déterminer l'entropie créée dans le système entre l'état initial et l'état d'EQ final.

Grâce à cet exemple, on vient de mettre en évidence une origine physique particulière de l'irréversibilité.

Un échange thermique entre deux systèmes de température différente est source d'irréversibilité.

Remarque : On a admis (comme étant issu de l'expérience) que le transfert thermique est orienté du corps chaud vers le corps froid. Mais on peut le retrouver grâce au 2^e principe appliqué à l'ensemble {solide, thermostat} :

- A partir de l'état initial, on considère une transformation élémentaire. En raisonnant sur l'ensemble {système, thermostat}, montrer que le transfert thermique se fait du corps le plus chaud vers le corps le plus froid.
- En déduire que l'équilibre thermodynamique est atteint lorsque les deux corps sont à la même température.

3.2. Contacts thermiques successifs avec deux thermostats

Le but de ce paragraphe est d'illustrer le fait que ΔS ne dépend pas de la transformation subie pour passer d'un état initial à un état final donnés, contrairement à S_e et S_c . On envisage pour cela les mêmes états initial et final qu'au paragraphe précédent (même système indéformable), mais la transformation se fait en deux temps : mise en contact thermique avec un thermostat de température T_e' , puis mise en contact thermique avec un second thermostat à température T_e .

- Quelle est la température du système dans l'état intermédiaire ? dans l'état final ?
- Faire un bilan d'entropie pour la première étape, puis pour la deuxième.
- En déduire le bilan d'entropie pour la transformation complète. Comparer ΔS , S_e et S_c avec les expressions obtenues au paragraphe précédent.

On retiendra de cet exemple ce que l'on a affirmé lors de l'énoncé du deuxième principe :

*La variation d'entropie du système ΔS ne dépend pas du chemin suivi (entropie du système est fonction d'état)
L'entropie échangée S_e et l'entropie créée S_c dépendent du chemin suivi.*

3.3. Contact thermique avec une source de température variable

Le but de cet exemple est d'illustrer la méthode permettant de déterminer si une évolution est irréversible, dans le cas où le système étudié n'est pas en contact avec un thermostat, mais avec un corps de température variable.

On considère ici un liquide enfermé dans une enceinte rigide et athermane, initialement à la température T_i dans lequel on place un solide à température initiale T_i' . Pour simplifier les calculs, on supposera que le solide et le liquide ont même capacité thermique.

- En considérant le système {liquide, solide}, déterminer la température finale.
- Calculer la variation d'entropie du système total. Montrer alors que l'évolution est irréversible.

Lorsqu'un contact thermique est établi entre le système et un corps de température variable, on peut déterminer si l'évolution est irréversible en considérant l'ensemble {système, corps} si ce dernier est isolé.

Dans le cas où le solide est suffisamment bon conducteur thermique, la température peut être considérée uniforme à l'intérieur du solide au cours de la transformation. Cela revient à supposer l'évolution *du solide* quasi-statique (pas nécessairement celle du liquide). On peut alors décomposer la transformation en transformations élémentaires au cours desquelles la température du solide évolue très peu: cela revient à assimiler le solide à un thermostat pour chaque évolution élémentaire (pas pour l'évolution totale bien-sûr).

Dans ces conditions, en considérant le fluide comme le système étudié :

- Calculer la variation d'entropie du fluide au cours de la transformation
- Calculer l'entropie échangée du fluide au cours d'une évolution élémentaire :
 - la température du fluide n'est pas définie au cours de cette évolution élémentaire
 - la température du solide est définie, notée T' , elle varie de $dT' \ll T'$ au cours de cette évolution
 - évaluer le transfert thermique reçu par le fluide en invoquant le fait que l'ensemble est isolé
- Intégrer l'expression obtenue pour déterminer l'entropie échangée au cours de la transformation
- En déduire l'entropie créée pour le fluide

Remarque : On vient de montrer que l'évolution du solide est quasi-statique, mais irréversible ! Grâce à l'entropie, on vient d'expliquer ce que l'on avait simplement constaté dans un exemple au chapitre précédent, où l'on avait montré qu'il existe des transformations quasi-statique irréversible.

3.4. Evolution monotherme et monobare d'un GP

Le but de ce paragraphe est d'étudier un exemple où le système (un gaz parfait ici) échange aussi du travail au cours de la transformation. On considère un gaz parfait dans un cylindre vertical fermé par un piston.

On agit alors sur le piston de manière à ce que P_{ext} soit constant et uniforme (monobare).

Les parois du cylindre sont diathermanes et la température extérieure est constante et uniforme T_{ext} .

Initialement la pression du gaz est quelconque P_i , et sa température égale à celle de l'extérieur $T_i = T_{ext}$.

On attend suffisamment longtemps pour que le gaz soit en équilibre mécanique et thermique avec l'extérieur.

- Quelle est la pression et la température du gaz dans l'état final ?
- Calculer la variation d'entropie du gaz, et l'entropie échangée. En déduire l'entropie créée. Une détente ou une compression du gaz sont-elles toutes deux permises par le deuxième principe ?
- Comment pourrait-on tendre vers la réversibilité ?
- Refaire le calcul en supposant l'évolution quasi-statique isotherme (on fait évoluer lentement la pression extérieure jusqu'à la même valeur P_{ext} que précédemment).

Une évolution brutale est irréversible car les paramètres intensifs ne sont pas uniformes au sein du système au cours de la transformation. Différentes parties du système de température différente échangent de l'énergie par transfert thermique. Pour les fluides visqueux, mis en mouvement lors d'une évolution brutale, une partie de leur énergie cinétique macroscopique est convertie sous forme d'énergie interne à cause des frottements internes au fluide (phénomène de viscosité).

Les paramètres intensifs du système ne sont pas uniformes au cours d'une transformation brutale. Les transferts thermiques internes et les frottements internes (viscosité) sont alors sources d'irréversibilité.

3.5. Conversion d'énergie mécanique en énergie interne

On considère un oscillateur à ressort enfermé avec de l'air dans une enceinte rigide et calorifugée. On néglige la capacité thermique de l'oscillateur. Initialement, l'oscillateur est en mouvement. Il est immobile dans l'état final.

- Montrer que la température finale de l'air est nécessairement supérieure à la température initiale.
- Montrer que l'évolution est irréversible.

De l'énergie mécanique (donc macroscopique) a été convertie en énergie interne sous l'effet des forces de frottements fluide entre l'air et l'oscillateur.

*La conversion d'énergie macroscopique en énergie interne (microscopique) est source d'irréversibilité.
En mécanique, les frottements sont responsables de cette conversion d'énergie.*

Remarque : Lors des analogies entre oscillations mécaniques et électriques (oscillateur harmonique amorti / RLC série), on a fait le parallèle entre l'effet Joule et les forces de frottements. D'un point de vue thermodynamique, cette analogie tient toujours. Dans le circuit RLC en régime libre, les énergies stockées dans L et C (mesurables, macroscopiques) sont converties en énergie interne (élévation de température de R). La transformation inverse du système électrique est impossible.

3.6. Détente de Joule-Gay-Lussac

- Déterminer la variation d'entropie du GP au cours d'une détente de JGL.
- Quelle est la source d'irréversibilité ?

3.7. Détente de Joule-Thomson

- Déterminer la variation d'entropie d'une tranche de gaz au cours de la détente de JT.
- Quelle est la source d'irréversibilité ?

4. Interprétation statistique de l'entropie

On présente ici l'interprétation statistique de l'entropie, en reliant les descriptions du système aux échelles microscopique et macroscopique. En étudiant de manière très simplifiée la détente de Joule-Gay-Lussac, on va montrer que l'entropie d'un système isolé à l'équilibre thermodynamique reflète le « désordre microscopique », l'information qu'il nous manque lorsqu'on connaît l'état macroscopique du système isolé à l'équilibre.

4.1. Description à l'échelle microscopique – Microétats

On rappelle que l'état d'un gaz parfait à l'échelle macroscopique est caractérisé entièrement par la donnée d'un petit nombre de paramètres : P , V et T . Mais il est clair que la donnée de ces paramètres ne nous dit pas tout sur l'état microscopique du gaz.

La détente de JGL étant terminée, on peut se poser la question :

- quelles molécules du gaz se trouvent dans l'enceinte de gauche ?
- comment sont distribuées les vitesses de chaque molécule du gaz ?

Ce type de questions suppose que l'on puisse distinguer les différentes molécules du gaz, i.e. *on peut les numérotter*.

On rappelle qu'en thermodynamique on renonce intentionnellement à décrire le gaz à l'échelle microscopique. Cette somme colossale d'information à laquelle on renonce est mesurée par l'entropie.

Pour illustrer simplement cette idée sur l'exemple de la détente de JGL, on va considérablement simplifier le raisonnement. On définit un état macroscopique du gaz (« *macroétat* ») par la donnée du nombre p de molécules qui se trouvent dans l'enceinte de gauche, sans préciser *quelles* molécules. A l'échelle microscopique, on décrit l'état du gaz plus finement : on définit un état microscopique du gaz (« *microétat* ») en précisant *quelles sont les molécules* qui se trouvent dans l'enceinte de gauche.

Supposons que le gaz n'est constitué que de deux molécules. Il y a 3 macroétats possibles ($p = 0, 1$ ou 2). Pour chaque macroétat, on peut compter le nombre de microétats $\Omega(p)$ compatibles avec ce macroétat. On voit bien ici que la donnée d'un macroétat ne nous dit pas tout sur l'état du gaz à l'échelle microscopique : il existe plusieurs microétats possibles pour un macroétat donné.

Pour un gaz constitué de N molécules, le nombre de microétats compatibles avec le macroétat p est :

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

4.2. Probabilité d'un macroétat à l'équilibre thermodynamique

Le postulat fondamental de la physique statistique postule qu'à l'équilibre thermodynamique *tous les microétats sont équiprobables*.

Pour un gaz de 2 molécules, cela signifie que les 4 microétats que l'on peut définir ont tous la même probabilité d'être réalisés.

Pour un gaz de N molécules, le nombre total de microétats est 2^N . Aussi la probabilité pour le gaz de se trouver dans le macroétat p est donné par :

$$P(p) = \frac{\Omega(p)}{2^N} = \frac{C_N^p}{2^N}$$

Si l'on trace la courbe $P(p)$ pour un gaz constitué d'un grand nombre N de molécules ($N = 10^{23}$ par exemple), celle-ci est assimilable à une gaussienne centrée sur la valeur $p = \frac{N}{2}$, et de largeur $\sigma = \frac{\sqrt{N}}{2}$. Pour une mole de gaz parfait, cela signifie que le macroétat le plus probable est tel que la moitié des particules se trouvent à gauche. Les fluctuations relatives de ce nombre sont de l'ordre de $\frac{1}{\sqrt{N}} = 10^{-11,5}$.

C'est effectivement ce que l'on observe à l'échelle macroscopique : la moitié des molécules se trouvent à gauche, l'agitation thermique (les fluctuations) pouvant faire varier ce nombre d'environ $10^{-10} \%$...

On notera que le macroétat où toutes les molécules sont à gauche n'est pas impossible, mais tout simplement hautement improbable : $P(N) = 2^{-10^{23}}$. Même en observant le gaz des milliards d'années durant, on n'a aucune chance d'observer ce macroétat.

4.3. Expression de l'entropie statistique

On sait que l'entropie d'un système *isolé* croît jusqu'à atteindre sa valeur maximale. Or dans le cas de la détente de JGL, le nombre de microétat Ω compatibles avec le macroétat observé augmente aussi ! Il passe de 1 à $C_N^{\frac{N}{2}}$.

En invoquant d'autres arguments que l'on ne détaille pas ici (extensivité de l'entropie notamment), cela suggère l'expression suivante pour l'entropie d'un système isolé à l'équilibre thermodynamique :

Pour un système isolé à l'équilibre thermodynamique :

$$S = k_B \ln(\Omega)$$

où Ω est le nb de microétats compatibles avec le macroétat le plus probable (celui observé expérimentalement)

On voit apparaître ici la constante de Boltzmann, fondamentale en physique statistique, parce qu'elle intervient justement dans l'interprétation statistique de l'entropie.

Plus le nombre de microétats compatibles avec le macroétat observé est grand, plus l'entropie est grande. Tous ces microétats que l'on ne précise pas lorsque l'on étudie le système à l'échelle macroscopique constituent une « information manquante ». On dit que *l'entropie mesure cette information manquante, mesure « le désordre microscopique »*.

- En utilisant la formule de Stirling $\ln(N!) \sim N(\ln(N) - 1)$, calculer la variation d'entropie du GP lors de la détente de JGL.

Remarque : Notre traitement de la détente de JGL a été extrêmement simplifié. On trouve une variation d'entropie correcte, mais notre dénombrement des microétats est en réalité incorrect. L'entropie du GP avant la détente n'est par exemple pas égal à 1. Cela vient du fait que l'on ne peut pas définir l'état d'une molécule aussi simplement que « molécule à gauche ou à droite ». Le calcul complet nécessite de se placer dans l'espace des phases d'un système de N points matériels, traitement qui dépasse le cadre du programme.

4.4. Troisième principe de la thermodynamique

Le concept d'entropie a été introduit lors de l'énoncé du deuxième principe. Invoquer le deuxième principe ne permet que de déterminer des variations d'entropie du système, jamais la valeur de l'entropie dans un état donné.

L'interprétation statistique de l'entropie suggère clairement que l'on peut définir une origine pour l'entropie, une valeur de référence. C'est le troisième principe de la thermodynamique (principe de Nernst) qui définit cette référence, à température nulle :

L'entropie de tout système thermodynamique tend vers 0 lorsque sa température tend vers 0.

Cela se comprend assez facilement grâce à l'interprétation statistique de l'entropie. A une température nulle, l'agitation thermique n'existe plus, les molécules du système sont figées et un seul microétat est accessible au système : $\Omega = 1$ donne une entropie nulle. En physique statistique quantique, on peut montrer que l'entropie à température nulle n'est pas nécessairement nulle. Mais même dans ces conditions, elle reste extrêmement faible, de l'ordre de $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$.

Remarque :

L'utilisation de l'expression $\Delta S = \int_0^{T_1} C \frac{dT}{T}$ pour calculer l'entropie du système (un solide par exemple) à la température T_1 (en utilisant le troisième principe) n'est cohérente que si l'on considère que C n'est pas indépendante de la température.

Notions clefs

Savoirs :

- Enoncé complet du deuxième principe + Interprétation physique (« **principe d'évolution** »)
- Identité thermodynamique pour U (par cœur) + Utilité de cette expression
- Définition thermodynamique de la pression et de la température
- Notions qualitatives sur l'interprétation statistique de l'entropie (« désordre »)

Savoirs faire :

- Noter correctement les variations (élémentaires ou non) de la fonction d'état entropie
- Noter correctement les quantités (élémentaires ou non) d'entropie échangée et d'entropie créée
- Retrouver l'identité thermodynamique pour H à partir de celle pour U
- Retrouver les lois de Laplace pour un GP en évolution isentropique
- Déterminer l'entropie créée par application du 2^{ème} principe (démarche à connaître par cœur)
 - Calculer *rapidement* la variation d'entropie du système (GP et phases condensées indil. incomp.)
 - Calculer l'entropie échangée grâce au premier principe
 - En déduire l'entropie créée grâce au deuxième principe
- Se ramener (si possible) à un système isolé lorsqu'un échange thermique ne se fait pas avec un thermostat
- Repérer les sources de l'irréversibilité lors de l'étude d'une transformation irréversible
- Redémontrer tous les exemples de transformation vus en cours