

THERMODYNAMIQUE

Chapitre V : Le second principe de la thermodynamique

1) Notion d'irréversibilité. Entropie

- On a vu que le 1^{er} principe était un principe général de conservation de l'énergie.

Si un système reçoit de la chaleur ou du travail, cette énergie « passe » dans son énergie interne qui croît.

- Par contre ce principe ne donne aucune indication sur le sens de l'évolution du système au cours du temps. D'ailleurs nous avons toujours fait nos bilans énergétiques sur des états d'équilibre.

- Or dans la vie courante nous sommes en permanence en contact avec des systèmes hors d'état d'équilibre. Et nous savons bien, d'expérience, dans quel sens évoluent les systèmes si nous n'intervenons pas. Les transformations naturelles, pour des contraintes extérieures données, imposées par le milieu extérieur, évoluent dans une direction bien déterminée :

Ex : - les glaçons fondent dans un verre d'eau.
- l'eau chaude et l'eau froide se mélangent pour donner de l'eau tiède.

Il y a une évolution spontanée du système.

- Les transformations naturelles sont **irréversibles** sauf cas limites de transformations quasi-statiques ou réversibles.

Cette irréversibilité des phénomènes naturels est directement liée au fait que la transformation exactement inverse obtenue en inversant l'écoulement du temps n'apparaît jamais dans la réalité.

On ne verra jamais les glaçons de se reformer en mettant simplement le verre d'eau au congélateur, ni l'eau chaude se séparer de l'eau tiède, ni la lave rentrer dans le volcan. Pourtant c'est exactement la dépense énergétique opposée (même valeur absolue).

- L'énergie se disperse de sa source vers le milieu environnant.

Les phénomènes naturels tendent vers plus de désordre.

Donc le sens de la transformation est unique.

- L'irréversibilité est caractérisée par **l'entropie S** (mot forgé par Clausius, du grec *τροπή* = transformation, « en » devant se rapprocher du mot énergie bien que l'entropie ne soit pas une énergie).

On parle :

- d'irréversibilité **interne** (transformation interne) (ex : réaction chimique)
- d'irréversibilité **externe** due aux échanges avec l'extérieur.

- L'entropie caractérise l'état désordonné du système : plus S est grand, plus le système est désordonné :
Exemple : lorsque de l'eau liquide passe à l'état de vapeur, les molécules d'eau ont beaucoup plus d'espace libre où se mouvoir :
le désordre augmente et l'entropie croît.

2) Deuxième principe

a) Enoncé

Il en existe plusieurs. Historiquement les thermodynamiciens (Clausius, Kelvin, Carnot) en ont découvert différentes versions.

Définition de l'entropie

A tout système thermodynamique, on associe S , l'entropie, fonction d'état, dont la variation est due :

- aux échanges avec l'extérieur
- à la création interne d'entropie

(irréversibilité interne)

Symbole : S

Unité : $J.K^{-1}$

Comme pour l'énergie interne :

- Seules les variations de S sont mesurables.
- ΔS ne dépend pas du chemin suivi.

2^e principe

Pour un système **fermé**

Variation élémentaire d'entropie du système :

$$dS = d_e S + d_i S$$

Echanges
avec l'extérieur

Création interne
d'entropie due à
l'irréversibilité
interne

Si on prend une transformation suffisamment petite pour considérer $T = \text{cste}$:

$$d_e S = \frac{\delta Q}{T}$$

$d_i S \geq 0$

$d_i S = 0$ si la transformation est réversible

$d_i S > 0$ si la transformation est irréversible

Donc

si la transformation est réversible :

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \Rightarrow \Delta S_{\text{rév}} = \int \frac{\delta Q}{T}$$

et

si elle est irréversible : $dS = \frac{\delta Q}{T} + d_i S > \frac{\delta Q}{T}$

$$\Rightarrow \Delta S_{\text{irr}} = \int \frac{\delta Q}{T} + \int d_i S$$

$\Rightarrow$

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad \textbf{Principe d'évolution}$$

A partir de cette inégalité, on peut déduire le sens de la transformation.

Rm : La variation d'entropie d'un système peut être $>$, $<$ ou $= 0$.

Cas particulier du système isolé (fermé et calorifugé)

- $\delta Q = 0 \Rightarrow dS \geq 0$: son entropie ne peut qu'augmenter ou rester constante.
- L'équilibre thermodynamique est atteint quand S est maximale.

Ex : glaçons dans un thermos d'eau chaude.

- Pour une transformation réversible : $dS = 0$
- L'univers est un système isolé

$\Rightarrow$ son entropie ne peut qu'augmenter.

$\Rightarrow$ il faut toujours vérifier :

$$\Delta S_{\text{univers}} = \Delta S_{\text{système}} + \Delta S_{\text{milieu extérieur}} \geq 0$$

Rm très importante : S étant une fonction d'état, on peut toujours imaginer un processus réversible qui part d'un même état initial et va vers un même état final.

$$dS = (d_e S + d_i S)_{\text{réel}} = \frac{\delta Q_{\text{réel}}}{T} + d_i S_{\text{réel}}$$

$$= dS_{\text{révers.}} = \frac{\delta Q_{\text{révers.}}}{T} \Rightarrow \delta Q_{\text{révers.}} > \delta Q_{\text{réel}}$$

b) Enoncés (démonstrations non incluses)

i. Principe de Clausius : la chaleur s'écoule naturellement d'un corps chaud vers un corps froid mais jamais l'inverse (1850).

Corollaire : il faut dépenser du travail pour faire passer de la chaleur de la source froide vers la source chaude.

Ex : réfrigérateur : du travail sous forme électrique puis mécanique est fourni au fluide qui retire de la chaleur au freezer (source froide) et la cède à l'extérieur (source chaude).

ii. Enoncé de Kelvin du Second principe (1850)

Une machine thermique ne peut produire du travail en n'échangeant de la chaleur qu'avec une seule source de chaleur.

iii. Enoncé de Carnot du Second principe (1824)

Pour produire du travail une machine thermique doit recevoir de la chaleur d'une source chaude **et** en céder une partie à une source froide.

3) Nouvelle expression de l'état énergétique

$$dU = \delta W + \delta Q$$

$$dH = dU + d(PV)$$

Pour les transformations **réversibles** :

$$\delta W = -P_{\text{ext}}dV = -PdV \quad \text{et} \quad dS = \frac{\delta Q}{T} \Rightarrow \delta Q = TdS$$

donc $dU = TdS - PdV$ (1)

et $dH = TdS - PdV + PdV + VdP$

$$dH = TdS + VdP$$
 (2)

Relation entre les coefficients calorimétriques et S

On a vu (Ch4 1.d) :

$$dU = m.c_v.dT + (m.\ell - P)dV$$

$$\text{et } dH = m.c_p.dT + (m.h + V)dP$$

Si les transformations sont réversibles, alors :

$$\begin{aligned}(1) \Rightarrow dS &= \frac{dU}{T} + \frac{P}{T}dV \\ &= \frac{m.c_v}{T}dT + \frac{m.\ell - P}{T}dV + \frac{P}{T}dV\end{aligned}$$

$$\Rightarrow dS = \frac{m.c_v}{T}dT + \frac{m.\ell}{T}dV$$

$$\Rightarrow m.c_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \quad \text{et} \quad m.\ell = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T$$

$$\begin{aligned}(2) \Rightarrow dS &= \frac{dH}{T} - \frac{V}{T}dP \\ &= \frac{m.c_p}{T}dT + \frac{m.h + V}{T}dP - \frac{V}{T}dP\end{aligned}$$

$$\Rightarrow dS = \frac{m.c_p}{T}dT + \frac{m.h}{T}dP$$

$$\Rightarrow m.c_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \quad \text{et} \quad m.h = T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T$$

4) Cas particulier des GP

a) Transformation réversible :

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU}{T} - \frac{\delta W}{T} = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T}dV$$

or quelle que soit la transformation,

$$\text{on a : } dU = n\bar{c}_V dT$$

$$\text{donc } dS = n\bar{c}_V \frac{dT}{T} + \frac{nR}{V}dV \quad (A)$$

$$\Rightarrow \Delta S = \int dS = \int_{T_i}^{T_f} n\bar{c}_V \frac{dT}{T} + \int_{V_i}^{V_f} nR \frac{dV}{V}$$

$$\text{donc } \Delta S = n\bar{c}_V \ln \frac{T_f}{T_i} + nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$$\text{ou } S = n\bar{c}_V \ln T + nR \ln V + S_0$$

$$\text{ou bien } dS = \frac{dH}{T} - \frac{V}{T}dP = n\bar{c}_P \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P} \quad (B)$$

car quelle que soit la transformation, on a :

$$dH = n\bar{c}_P dT$$

$$\Rightarrow \Delta S = \int dS = \int_{T_i}^{T_f} n\bar{c}_P \frac{dT}{T} + \int_{P_i}^{P_f} nR \frac{dP}{P}$$

$$\text{donc } \Delta S = n\bar{c}_P \ln \frac{T_f}{T_i} - nR \ln \frac{P_f}{P_i}$$

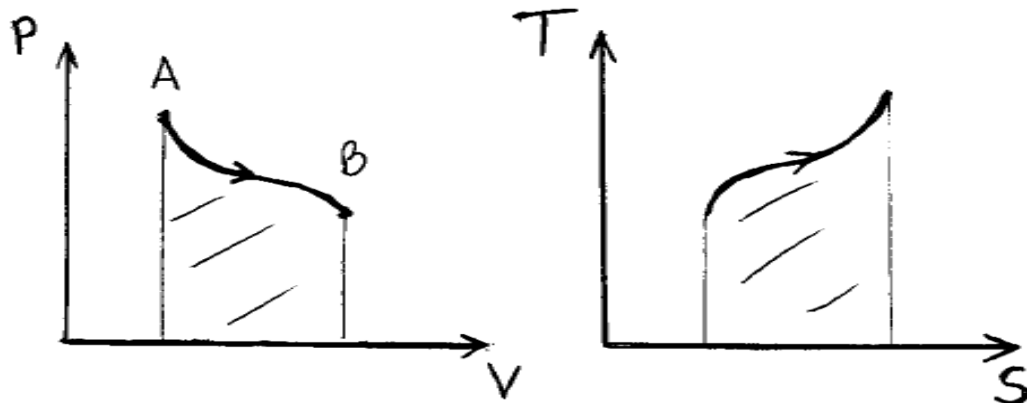
b) Diagramme entropique (T,S)

Les transformations considérées sont réversibles.

On peut rapprocher

$$\delta Q = TdS \quad \text{de} \quad \delta W = -PdV,$$

d'où l'idée du diagramme entropique (T,S).



$$W_{AB} = \int -PdV$$

$|W_{AB}|$ = aire sous
la courbe $\widetilde{AB}$

$$Q_{AB} = \int TdS$$

$|Q_{AB}|$ = aire sous
la courbe $\widetilde{AB}$

Équation de la courbe **isochore** dans le diagramme entropique :

$$(A) \text{ devient } dS = n\bar{c}_v \frac{dT}{T} \Rightarrow \int_{S_0}^S dS = \int_{T_0}^T n\bar{c}_v \frac{dT}{T}$$

$$\Rightarrow S - S_0 = n\bar{c}_v \ln \frac{T}{T_0} \Rightarrow \mathbf{T = T_0 \exp\left(\frac{S-S_0}{n\bar{c}_v}\right)}$$

De même on déduit de (B) l'équation de la courbe **isobare**:

$$T = T_0 \exp\left(\frac{S-S_0}{n\bar{c}_p}\right)$$

Comment se placent les courbes isobare et isochore l'une par rapport à l'autre ?

Calculons la pente de chaque courbe passant par un même point (T_1, S_1) .

$$\text{isochore : } \frac{dT}{dS}(T_1, S_1) = \frac{1}{n\bar{c}_V} T_0 \exp\left(\frac{S_1-S_0}{n\bar{c}_V}\right) = \frac{T_1}{n\bar{c}_V}$$

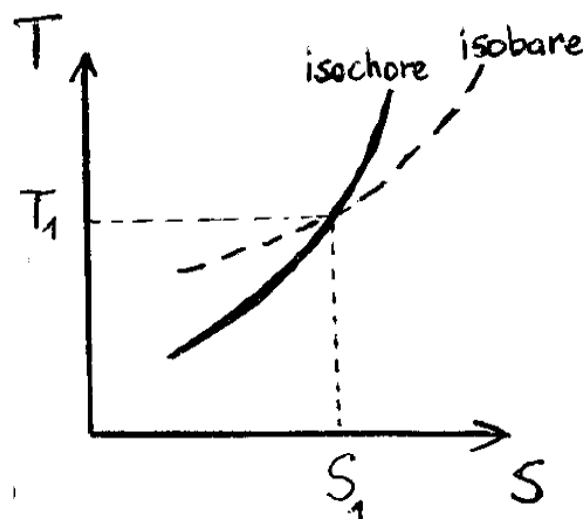
$$\text{isobare : } \frac{dT}{dS}(T_1, S_1) = \frac{1}{n\bar{c}_p} T_0 \exp\left(\frac{S_1-S_0}{n\bar{c}_p}\right) = \frac{T_1}{n\bar{c}_p}$$

or la relation de Mayer indique

$$\text{que } \bar{c}_p = \bar{c}_V + R \Rightarrow \bar{c}_p > \bar{c}_V \Rightarrow \frac{1}{\bar{c}_p} < \frac{1}{\bar{c}_V}$$

$$\Rightarrow \frac{T_1}{n\bar{c}_p} < \frac{T_1}{n\bar{c}_V} :$$

la pente de l'isobare
est plus faible
que celle de
l'isochore.



Lorsque l'on parcourt la courbe isotherme dans le sens de l'entropie croissante, comment varient volume et pression ?

Comme c'est une isotherme, (A) devient :

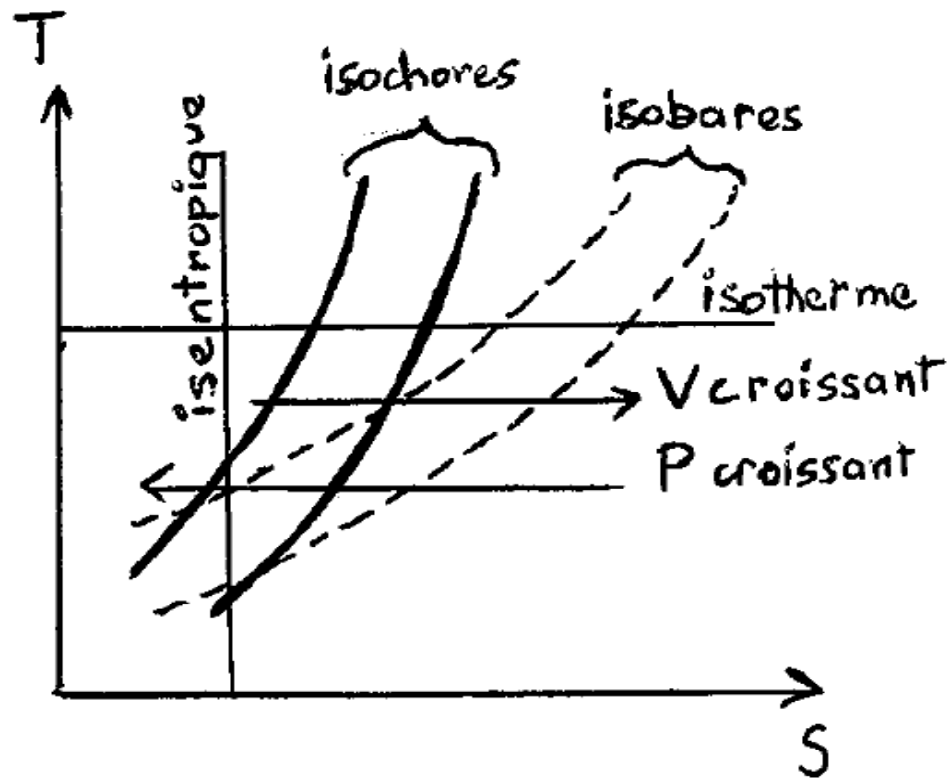
$$dS = nR \frac{dV}{V} \text{ donc si } dS > 0 \text{ alors } dV > 0$$

ou : lors d'une transformation isotherme d'un gaz parfait, l'entropie et le volume varient dans le même sens. En effet plus il y a d'espace à disposition des molécules, plus l'entropie augmente.

De même si on veut regarder ce que devient la pression lors d'une isotherme, (B) devient :

$$dS = - nR \frac{dP}{P} \text{ donc si } dS > 0 \text{ alors } dP < 0$$

ou : lors d'une transformation isotherme d'un gaz parfait, l'entropie et la pression varient dans le sens opposé. En effet plus l'entropie augmente, plus il y a d'espace à disposition des molécules, plus la pression diminue.



c) Exemples de calculs d'entropie

- Changement d'état d'un corps pur :

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} \quad (P \text{ et } T \text{ constantes})$$

- Transformation isotherme réversible d'un GP :

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i} = - nR \ln \frac{P_f}{P_i} = nR \ln \frac{P_i}{P_f}$$

- Chauffage

- ♦ à volume constant : $\Delta S = \int \frac{mc_V}{T} dT$

- ♦ à pression constante : $\Delta S = \int \frac{mc_P}{T} dT$