

T3 - DEUXIEME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

Programme ATS

9. Deuxième principe de la thermodynamique	
Fonction d'état entropie, caractère extensif.	Déterminer une variation d'entropie pour une transformation, les entropies des systèmes en présence (gaz parfait ou phase condensée) étant fournies. Exploiter l'extensivité de l'entropie.
Thermostat.	Identifier des situations où un système peut être modélisé par un thermostat.
Entropie échangée avec un ou plusieurs thermostats.	Relier l'entropie échangée par un système avec un thermostat au transfert thermique reçu par le système et à la température du thermostat.
Deuxième principe de la thermodynamique. Transformations réversibles et irréversibles.	Énoncer le deuxième principe de la thermodynamique. Justifier que le deuxième principe de la thermodynamique est un principe d'évolution.
Entropie créée	Identifier des causes d'irréversibilité dans une transformation. Exploiter le fait qu'une transformation adiabatique et réversible est isentropique.
Lois de Laplace.	L'entropie molaire d'un gaz parfait étant fournie, établir une loi de Laplace exprimée en fonction des variables (P,V), (P,T) ou (T,V) et faisant apparaître le rapport γ des capacités thermiques à pression et volume constants. Exploiter les lois de Laplace dans les cas de transformations isentropiques de gaz parfaits.

I) IRREVERSIBILITE ET ENTROPIE

I)1) Irréversibilité

L'entropie vue par les shadoks : <https://www.youtube.com/watch?v=duVbSqhpH-c>

L'entropie expliquée par Passe-science : https://www.youtube.com/watch?v=rHIPMHO_tNA

L'entropie d'un système est une **grandeur d'état**, qui traduit

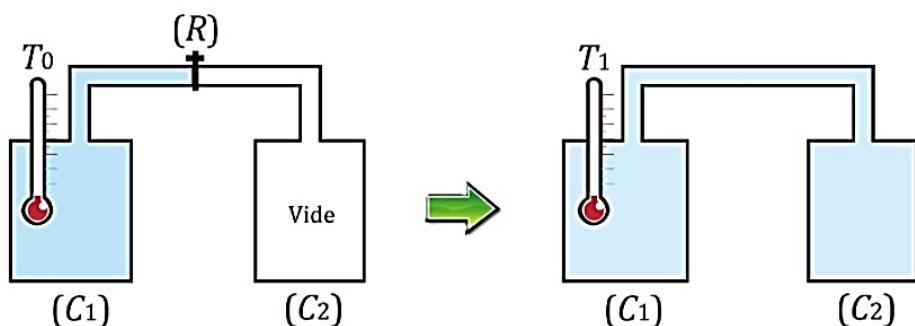
L'entropie d'un système ne peut qu'augmenter (en l'absence d'échange d'énergie thermique).

L'entropie d'un système augmente lorsqu'il subit une

Les causes d'irréversibilité sont :

- ✓ Déséquilibre mécanique, présence de frottements,
- ✓ Déséquilibre thermique,
- ✓ Déséquilibre chimique.

Exemple de déséquilibre mécanique : détente de Joule Gay-Lussac (JGL)



A l'ouverture du robinet, le gaz se répand dans l'ensemble des 2 compartiments.

Cependant, une transformation pour laquelle tout le gaz du compartiment de gauche se déplacerait dans le compartiment de droite donnerait aussi $\Delta U = 0$, mais on ne l'observe jamais.

La détente de JGL est **irréversible**.

Exemple de déséquilibre thermique : thermalisation

On met un solide chaud dans de l'eau froide. Le solide va se refroidir, l'eau va se réchauffer, jusqu'à ce que la température d'équilibre soit atteinte. On n'observe jamais un réchauffement supplémentaire du solide accompagné d'un refroidissement de l'eau.

Remarque : irréversibilité ne signifie pas qu'il est impossible de refaire passer le système dans l'état initial, mais signifie que le système ne va pas naturellement repasser dans l'état initial.

Une transformation est réversible si :

- Les contraintes extérieures varient suffisamment **lentement** pour que le système soit toujours en **équilibre** avec l'extérieur,
- On peut **inverser le sens** de cette transformation par un changement infinitésimal de ces contraintes.

Une transformation réversible est donc une **succession (idéale !) d'états d'équilibre**. Une transformation réversible est quasi-statique.

Exemple de transformation réversible : le changement d'état.

I)2) Second principe de la thermodynamique

Second principe de la thermodynamique : Pour tout système, on peut définir une **entropie $S > 0$** qui est une **fonction d'état extensive et non conservative**, indiquant **l'importance du désordre**, telle que :

Bilans d'entropie :

L'entropie S est une grandeur telle que l'entropie créée $\mathbf{S_{créée} \geq 0}$, et

$$\mathbf{S_{créée} = 0}$$

$$\mathbf{S_{créée} > 0}$$

Echanges d'entropie : par le biais d'éventuels **échanges de matière et/ou d'énergie thermique** avec le milieu extérieur. Au cours d'une transformation quelconque pendant laquelle un système fermé **reçoit** des transferts thermiques Q_i de la part de thermostats (sources de chaleur) aux températures T_i ,

Dimension et unité de l'entropie :

Entropies molaire et massique : $S_m = \frac{S}{n}$ (J. K⁻¹.mol⁻¹) avec n nombre de mol du système

$$s = \frac{S}{m} (\text{J. K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}) \quad \text{avec } m \text{ masse du système.}$$

L'entropie est une fonction d'état, elle dépend donc des variables d'état P, V, T, n .

L'entropie est une grandeur extensive :

$$S(P, V, T, n) = n \cdot S_m(P, V, T) = m \cdot s(P, V, T)$$

L'entropie est d'autant plus élevée que le **nombre d'états microscopiques accessibles** par le système (position et vitesse des molécules) est élevé.

⇒ Si le volume du système augmente, l'entropie augmente (+ de positions accessibles)

⇒ Si la température du système augmente, l'entropie augmente (+ de vitesses accessibles)

$\Delta S = S_f - S_i$ constitue une variation de la grandeur S , qui est

$S_{éch}$ et $S_{créée}$ ne sont pas des fonctions d'état mais sont

⇒ On ne peut pas écrire $\Delta S_{éch}$ ou $\Delta S_{créée}$.

Cas particulier d'un système isolé

$$\text{Système isolé} \Rightarrow Q = 0 \Rightarrow S_{éch} = \sum_i \frac{Q_i}{T_i} = 0$$

L'entropie d'un système isolé ne peut qu'augmenter au cours d'une transformation.

L'état d'équilibre d'un système isolé est celui dans lequel sa fonction d'état entropie atteint sa valeur maximale, tout en étant compatible avec les contraintes imposées au système.

L'entropie d'un système non isolé peut diminuer :

$$\Delta S \leq 0 \text{ si } S_{éch} + S_{créée} \leq 0$$

Avec $S_{créée} \geq 0$, il faut $S_{éch} \leq 0$ c'est à dire $Q \leq 0$: Transfert thermique cédé par le système à la source.

Cas particulier d'une transformation adiabatique

Au cours d'une transformation adiabatique, l'entropie d'un système ne peut qu'augmenter, car :

Au cours d'une transformation adiabatique réversible, l'entropie du système est inchangée, car :

Adiabatique + réversible =

Cas d'une transformation cyclique

L'entropie étant une fonction d'état, elle ne dépend que de l'état du système.

On a donc pour tout cycle, comme pour toute fonction d'état :

I)3) Inégalité de Clausius

Considérons un système en contact avec une succession de plusieurs sources de chaleur aux températures $T_{s,i}$, recevant des quantités de chaleur Q_i de ces sources (évolution dite polytherme).

D'après le second principe, la variation d'entropie du système (Σ) est : $\Delta S = S_{éch} + S_{créée} \geq S_{éch}$,

avec $S_{éch} = \sum_{ei \rightarrow ef} \frac{Q_i}{T_{s,i}}$, soit :

$$\Delta S \geq \sum_{ei \rightarrow ef} \frac{Q_i}{T_{s,i}}$$

L'inégalité, dite inégalité de Clausius (ou Carnot-Clausius), n'est une égalité que dans le cas d'une évolution réversible.

Remarques :

- Attention à la définition de Q_i : quantité de chaleur algébrique **reçue** par le système en provenance de la source i.
- L'entropie échangée**, comme la quantité de chaleur échangée, n'est pas une fonction d'état et **dépend du chemin suivi**.
- Pour déterminer l'entropie échangée, il faut connaître les Q_i , généralement déterminées à l'aide du premier principe.

I)4) Transformations réversibles et diagramme entropique

Cas d'une **transformation réversible** : $\delta S_{créée} = 0$, et nécessairement $T = T_{ext}$ d'où $dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$ ou

$$\delta Q_{rev} = T dS \quad \text{et}$$

$$Q_{rev} = \int_{ei}^{ef} T dS$$

On s'intéresse à un système évoluant de façon mécaniquement réversible

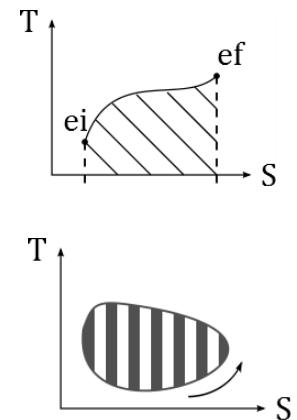
Dans le **diagramme entropique $T(S)$**

$|Q| = |\text{aire sous la courbe}|$, $Q < 0$ si S diminue et $Q > 0$ si S augmente

Transformation cyclique

Au signe près, Q représente l'aire du cycle : $|Q| = |\text{aire du cycle}|$

- $Q < 0$ si cycle décrit dans le **sens trigonométrique**
- $Q > 0$ si cycle décrit dans le **sens horaire**



Les cycles représentant une même transformation cyclique dans le diagramme de Watt et dans le diagramme entropique sont décrits dans le même sens, et ont la même aire.

I)5) Différences entre Energie Totale et Entropie

Pour un système fermé :

Energie Totale	Entropie

II) ENTROPIE DE SYSTEMES

II)1) Phase condensée incompressible et indilatable

Hypothèse : l'entropie ne dépend que de la température et de la quantité de matière :

$$S = S(n, T) = n \cdot S_m(T)$$

Détermination de dU au cours d'une transformation élémentaire (ou infinitésimale) :

Détermination de dS au cours de cette transformation :

Si la transformation est réversible et se fait sans échange de travail :

Dans le cas d'une transformation quelconque, on peut imaginer une transformation réversible, avec les mêmes états initial et final. On peut donc généraliser la relation précédente.

Pour une **phase condensée** incompressible et indilatable, l'entropie du système s'écrit :

$$S(T) = S(T_0) + C \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) = S(T_0) + mc \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) = S(T_0) + nC_m \ln\left(\frac{T}{T_0}\right)$$

II)2) Gaz parfait

Pour un gaz parfait, l'énergie interne ne dépend que de la température (et de la quantité de matière) :

$$U = U(n, T) = n \cdot U_m(T)$$

En revanche, l'entropie dépend, à priori, de 2 variables d'état (et de la quantité de matière) :

$$S = S(n, T, V) = n \cdot S_m(T, V) \text{ ou } S = S(n, T, P) = n \cdot S_m(T, P) \text{ ou } S = S(n, P, V) = n \cdot S_m(P, V)$$

Exprimons, par exemple, S en fonction de n , T et V : On étudie ΔS pour une transformation dans laquelle le système passe de $(T_{réf}, V_{réf})$ à (T, V) . L'entropie étant une fonction d'état, on imagine 2 transformations faisant passer le système des mêmes conditions initiales $(T_{réf}, V_{réf})$ aux mêmes conditions finales (T, V) :

- Transformation 1 isotherme réversible de $(T_{réf}, V_{réf})$ à $(T_{réf}, V)$,
- Transformation 2 isochore réversible de $(T_{réf}, V)$ à (T, V) .

Etude de la transformation 1 :

Etude de la transformation 2 :

Pour un **gaz parfait**, l'entropie du système s'écrit (les relations suivantes sont fournies) :

Variables (T, V) :

$$S(T, V) = S(T_0, V_0) + nC_{V,m} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + nR \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) = S(T_0, V_0) + \frac{nR}{\gamma-1} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + nR \ln\left(\frac{V}{V_0}\right)$$

Variables (T, P) :

$$S(T, P) = S(T_0, P_0) + nC_{P,m} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - nR \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = S(T_0, P_0) + \frac{\gamma nR}{\gamma-1} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - nR \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)$$

Variables (P, V) :

$$S(P, V) = S(P_0, V_0) + nC_{V,m} \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) + nC_{P,m} \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) = S(P_0, V_0) + \frac{nR}{\gamma-1} \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) + \frac{\gamma nR}{\gamma-1} \ln\left(\frac{V}{V_0}\right)$$

Lois de Laplace

On considère un système fermé subissant une **transformation isentropique** :

Lois de Laplace : Au cours d'une transformation adiabatique réversible ou isentropique d'un gaz parfait :

$$PV^\gamma = cte_1 \quad (1)$$

$$TV^{\gamma-1} = cte_2 \quad (2)$$

$$T^\gamma P^{1-\gamma} = cte_3 \quad (3)$$

Exercice : retrouver les relations (2) et (3) des lois de Laplace, à partir de la loi (1).

II)3) Entropie de changement d'état

Sur le plan microscopique, un changement d'état correspond à un changement d'organisation des entités chimiques => Un changement d'état s'accompagne d'une discontinuité de l'entropie.

Un **changement d'état isotherme et isobare** est une **transformation réversible**.

Considérons une masse m d'un corps pur passant de l'état liquide à l'état gazeux de manière isotherme et isobare, grâce à un transfert thermique Q, sans travail W autre que celui des forces de pression.

1^{er} principe :

2^{ème} principe :

Par identification des 2 expressions :

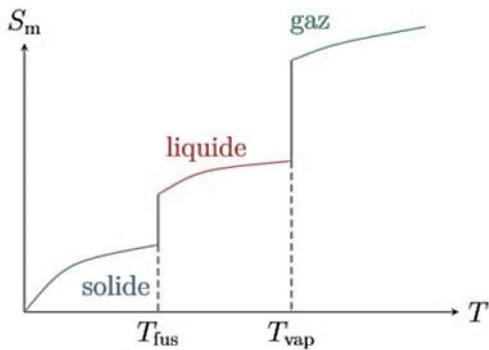
Cette relation se généralise à tout changement d'état, réversible ou non.

On appelle **entropie (massique) de changement d'état** (de l'état 1 vers l'état 2) la différence d'entropie massique entre les états 1 et 2 :

Cette entropie ne dépend que de la température.

L'enthalpie (massique) et l'entropie (massique) de changement d'état, à la température T, sont liées par la relation :

De façon générale, l'entropie d'un corps pur évolue de façon continue et approximativement logarithmique dans un état donné, et subit une discontinuité à chaque changement d'état.



III) BILANS D'ENTROPIE

III)1) Méthode

Pour une transformation donnée, on doit déterminer la variation d'entropie ΔS du système, ainsi que l'entropie échangée $S_{\text{éch}}$ et l'entropie créée $S_{\text{créée}}$.

Détermination de ΔS

- ⇒ Soit à partir d'une des expressions de la fonction d'état S en fonction de $S_{\text{réf}}$ du II)1 ou II)2) (expression fournie),
- ⇒ Soit à partir d'une transformation équivalente (c'est-à-dire avec les mêmes états I et F) réversible ($S_{\text{créée}} = 0$) et pour laquelle le transfert thermique Q (et donc $S_{\text{éch}}$) est connu,

Détermination de $S_{\text{éch}}$

- ⇒ A partir de l'application du premier principe et de la détermination du transfert thermique Q .

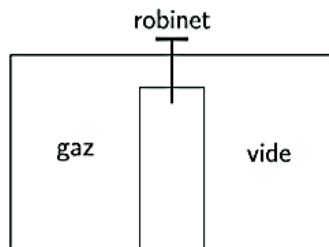
Détermination de $S_{\text{créée}}$

- ⇒ Elle ne peut pas être calculée directement, mais doit être déduite des calculs de ΔS et $S_{\text{éch}}$ précédents.

III)2) Exemples

Détente de Joule Gay-Lussac

« L'appareil à deux globes » est constitué de deux ballons en verre de quatorze litres environ, reliés entre eux par une tubulure de laiton munie d'un robinet. L'un des ballons peut être relié à une machine pneumatique permettant d'y faire le vide, ou à une réserve de gaz.



Supposons la demi-enceinte de droite initialement vide. Lorsque l'on ouvre le robinet, le gaz se répand très rapidement dans le vide. On raisonne sur le gaz initialement contenu dans la demi-enceinte de gauche.

- 1 - Justifier qu'on peut approximer la transformation du gaz comme étant adiabatique et sans travail échangé.
- 2 - Exprimer le volume et la température finale du gaz V_F et T_F en fonction des valeurs initiales V_I et T_I .
- 3 - Déterminer l'entropie créée au cours de la transformation. Interpréter.

Refroidissement d'un solide

Considérons un solide de masse m , sorti d'un four à la température T_f et placé pour refroidissement à l'air libre à la température T_0 . Procéder au bilan entropique de la transformation. Commenter le signe de l'entropie créée.