

Chapitre T3 – Deuxième principe

Plan du cours

- I Deuxième principe**
 - I.1** Réversibilité et irréversibilité
 - I.2** Causes d'irréversibilité
 - I.3** Bilan d'entropie
- II Fonction d'état entropie**
 - II.1** Entropie d'un gaz parfait
 - II.2** Entropie d'une phase condensée
- III Exemples**
 - III.1** Détente de Joule – Gay-Lussac
 - III.2** Chauffage par effet Joule

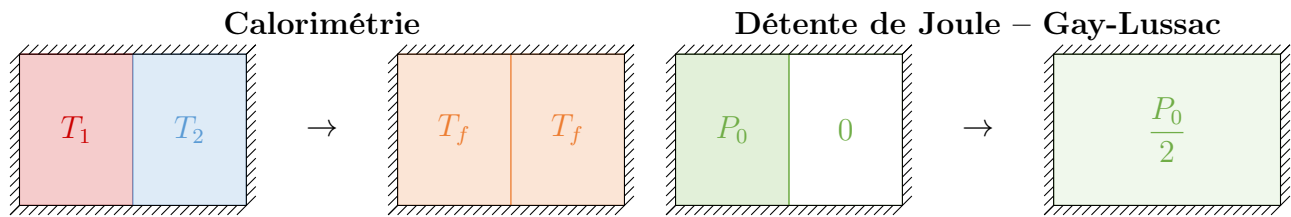
Ce qu'il faut savoir et savoir faire

- Définir un système fermé et établir pour ce système un bilan entropique.
- Relier la création d'entropie à une ou plusieurs causes physiques de l'irréversibilité.
- Analyser le cas particulier d'un système en évolution adiabatique.
- Utiliser l'expression fournie de la fonction d'état entropie.
- Exploiter l'extensivité de l'entropie.
- Citer et utiliser la loi de Laplace et ses conditions d'application.

Questions de cours

- Énoncer complètement le second principe : propriétés de l'entropie, bilan d'entropie et expliciter les différents termes.
- Citer la loi de Laplace pour un gaz parfait et ses conditions d'application. L'établir, l'expression de l'entropie d'un GP étant donnée.
- Application : mise en contact de deux systèmes à des température différentes (App. 4).
- Application : détente de Joule – Gay-Lussac (App. 8).
- Application : effet Joule (App. 9).

Expériences introductives



Ces deux transformations sont **irréversibles** : on imagine mal tout le gaz se « ranger » spontanément dans l'un des compartiments, ou un déséquilibre de température apparaître. Comment expliquer l'évolution du système dans ces deux transformations ?

1 Deuxième principe

1.1 Réversibilité et irréversibilité

python **Tir au golf**

`chapT3_rev_meca.py`

En l'absence de frottements, le film du mouvement peut être passé en sens inverse sans que cela ne choque l'observateur. En présence de frottements, il devient clair que le film est passé à l'envers.

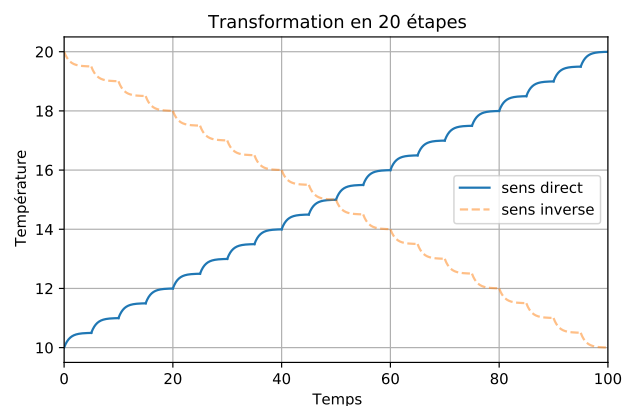
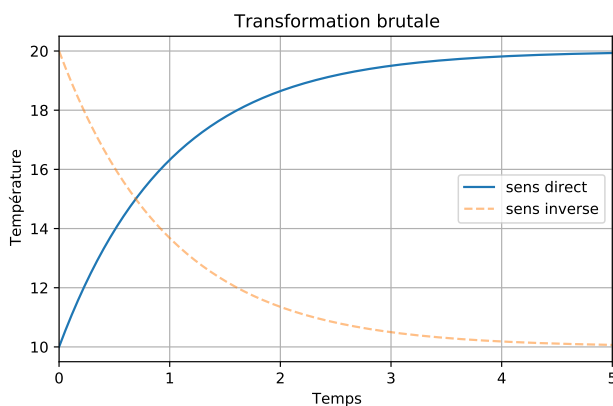
python **Chauffage d'un bloc métallique**

`chapT3_rev_irrev.py`

On considère un bloc métallique initialement à la température $T_0 = 10^\circ\text{C}$. On le porte à la température $T_f = 20^\circ\text{C}$:

1. en le mettant en contact avec un thermostat à la température T_f ;
2. en le mettant en contact avec une succession de thermostats à des températures de plus en plus élevées.

L'évolution de la température est très différente dans les deux cas.



Lorsque la transformation est brutale, les transformations ne sont pas symétriques. On peut par exemple remarquer que le passage de 20°C à 19°C est plus rapide que l'inverse. On dit que la transformation est **irréversible**.

Quand la transformation est progressive, les deux courbes sont presque symétriques : la transformation est presque **réversible**. La symétrie des deux transformations augmente quand on ajoute encore des étapes intermédiaires. La transformation est toutefois beaucoup plus lente car il faut attendre à chaque fois que le système atteigne l'équilibre thermique.

1.2 Causes d'irréversibilité

L'irréversibilité d'une transformation est toujours liée à un déséquilibre du système :

- s'il n'y a pas équilibre mécanique : la pression n'est pas la même des deux côtés d'une paroi mobile. C'est l'**irréversibilité mécanique** ;
- s'il n'y a pas équilibre thermique : la température n'est pas homogène dans le système ou elle est différente de la température extérieure dans le cas d'un échange thermique. C'est l'**irréversibilité thermique**.
- il doit aussi y avoir équilibre de diffusion.

Les **frottements** solides et fluides, ainsi que l'**effet Joule** sont sources d'irréversibilité.

1.3 Bilan d'entropie

On postule l'existence d'une nouvelle fonction d'état extensive et additive, l'**entropie**, notée S , associée au **deuxième principe de la thermodynamique**. Elle s'exprime en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$.

Deuxième principe

Pour un système fermé qui subit une transformation entre un état 1 et un état 2, la variation d'entropie $\Delta S = S_2 - S_1$ s'exprime

$$\Delta S = S_{\text{créée}} + S_{\text{éch}},$$

où $S_{\text{éch}}$ est l'**entropie échangée**, reçue de l'extérieur par le système et $S_{\text{créée}}$ l'**entropie créée** au sein du système.

L'entropie échangée est liée aux éventuels transferts thermiques reçus par le système.

Définition

Si au cours d'une transformation, le système reçoit des **transferts thermiques** Q_i de différents **thermostats** de températures $T_{\text{ext},i}$, on a :

$$S_{\text{éch}} = \sum_i \frac{Q_i}{T_{\text{ext},i}}.$$

$T_{\text{ext},i}$ est la **température du thermostat** : elle est a priori différente de celle du système.

L'entropie créée permet de déterminer si une transformation est réversible ou non.

Propriété 1

L'entropie créée est toujours **positive ou nulle**. On a :

- $S_{\text{créée}} > 0$ pour une transformation **irréversible** ;
- $S_{\text{créée}} = 0$ pour une transformation **réversible**.

Il n'existe pas de formule générale pour calculer $S_{\text{créée}}$, il faudra calculer ΔS et $S_{\text{éch}}$ avant d'appliquer le deuxième principe.

Propriété 2 (à démontrer)

L'entropie est une **fonction d'état** : ses variations **ne dépendent pas du chemin suivi**, seulement des états initiaux et finaux des transformations.

On utilise donc le signe ΔS pour exprimer les variations d'entropie. L'entropie échangée $S_{\text{éch}}$ dépend du chemin suivi, car les Q_i aussi, donc l'entropie créée $S_{\text{créée}}$ aussi. Noter $\Delta S_{\text{éch}}$ ou $\Delta S_{\text{créée}}$ est donc très faux !

Cas d'un système isolé

Pour un système isolé, on a $S_{\text{éch}} = 0$, d'où $\Delta S = S_{\text{créée}} \geq 0$.

Propriété 3

L'entropie d'un système isolé ne peut que **croître** lors d'une transformation.
L'état d'**équilibre** d'un système isolé correspond à un état d'**entropie maximale**.

Cas d'une transformation adiabatique

Application 1 – Transformation adiabatique

1. Que peut-on dire de la variation d'entropie d'un système qui subit une transformation adiabatique ?
2. Et s'il subit une transformation adiabatique et réversible ?

Premier bilan d'entropie

Application 2 – Compression isotherme réversible

On considère une quantité de matière n de gaz parfait, qui subit une compression au cours de laquelle son volume passe de V_0 à V_f . Le système est en contact avec un thermostat à la température T_0 . La transformation est suffisamment lente, de sorte qu'elle est supposée isotherme et réversible.

1. Que peut-on dire de la variation d'énergie interne ΔU du gaz ?
2. Exprimer le travail W reçu par le gaz.
3. En déduire le transfert thermique reçu Q par le gaz.
4. Exprimer la variation d'entropie ΔS .

L'entropie quantifie le « désordre » du système. Dans les deux exemple introductifs, on pourra montrer que la variation d'entropie ΔS est positive : le système est plus ordonné au début qu'à la fin.

Rq : En thermodynamique statistique, l'entropie d'un état du système est donnée par $S = k_B \ln \Omega$ où Ω est le nombre de micro-états associés au macro-état du système et k_B la constante de Boltzmann. Par exemple dans le cas de la détente de Joule – Gay-Lussac pour un gaz de n particules, le macro-état (p particules à droite, $n - p$ particules à gauche) est associé à $\binom{n}{p}$ micro-états, tous équiprobables. L'état d'équilibre du système est le macro-état associé au plus grand nombre de micro-états possibles, donc d'entropie maximale, c'est-à-dire celui où $p = n/2$.

2 Fonction d'état entropie

Rq : Les formules donnant l'entropie d'un GP ou d'une PCII ne sont pas à apprendre par cœur : elles seront redonnées au besoin, il faut cependant savoir les manipuler efficacement !

2.1 Entropie d'un gaz parfait

Formulaire : entropie d'un gaz parfait

$$S(T, P) = \frac{nR\gamma}{\gamma - 1} \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) - nR \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) + S_0$$

$$S(T, V) = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + nR \ln \left(\frac{V}{V_0} \right) + S_0$$

$$S(P, V) = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) + \frac{nR\gamma}{\gamma - 1} \ln \left(\frac{V}{V_0} \right) + S_0$$

Application 3 – Entropie d'un gaz parfait

L'entropie d'un échantillon de gaz parfait (n moles), de coefficient isentropique γ , en fonction des variables d'état T et P s'exprime

$$S(T, P) = \frac{nR\gamma}{\gamma - 1} \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) - nR \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) + S_0,$$

où S_0 est l'entropie dans l'état (T_0, P_0) .

1. Exprimer l'entropie du gaz, en fonction des variables T et V .
2. De même, en fonction des variables P et V .
3. Commenter l'évolution de l'entropie en fonction de T , V et P .

Propriété 4

L'entropie est **additive** et **extensive** : si on réunit deux systèmes $\mathcal{S}_1$ et $\mathcal{S}_2$, l'entropie totale s'écrit simplement $S_{\text{tot}} = S_{\mathcal{S}_1} + S_{\mathcal{S}_2}$.

Application 4 – Égalisation des températures de deux systèmes

Dans une enceinte calorifugée, on met en contact thermique deux systèmes $\mathcal{S}_1$ et $\mathcal{S}_2$ constitués chacun d'un gaz parfait, de températures respectives T_1 et T_2 et de capacités thermiques à pression constante respectives C_{p1} et C_{p2} . La transformation est isobare.

1. Déterminer la température finale des deux systèmes.
2. Exprimer l'entropie créée lors de la transformation.

Loi de Laplace

On considère un gaz parfait, de coefficient isentropique γ , qui subit une transformation adiabatique et réversible entre deux états 1 et 2. On a

$$S_{\text{créée}} = 0 \quad (\text{réversible}) \quad \text{et} \quad S_{\text{éch}} = \sum_i \frac{Q_i}{T_i} = 0 \quad (\text{adiabatique}).$$

D'après le deuxième principe, on a donc

$$\Delta S = 0.$$

Propriété 5 (à démontrer)

Une transformation adiabatique et réversible est **isentropique**, c'est-à-dire qu'elle se fait à entropie constante.

En utilisant les variables P et V , on a :

$$S(P, V) = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) + \frac{nR\gamma}{\gamma - 1} \ln \left(\frac{V}{V_0} \right) + S_0,$$

d'où

$$\begin{aligned} \Delta S &= S_2 - S_1 \\ &= \frac{nR}{\gamma - 1} \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) + \frac{nR\gamma}{\gamma - 1} \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \\ &= \frac{nR}{\gamma - 1} \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) + \frac{nR}{\gamma - 1} \ln \left(\frac{V_2^\gamma}{V_1^\gamma} \right) \\ &= \frac{nR}{\gamma - 1} \ln \left(\frac{P_2 V_2^\gamma}{P_1 V_1^\gamma} \right) \stackrel{\text{isoS}}{=} 0. \end{aligned}$$

Finalement on a $P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma$.

Propriété 6 (à démontrer)

Au cours d'une évolution **isentropique** (adiabatique et réversible), un **gaz parfait** suit la **loi de Laplace** :

$$PV^\gamma = \text{cste},$$

où $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ est le coefficient isentropique du gaz.

Rq : Avec la loi des gaz parfaits, on déduit immédiatement

$$TV^{\gamma-1} = \text{cste} \quad \text{et} \quad T^\gamma P^{1-\gamma} = \text{cste}.$$

Application 5 – Pompe de vélo

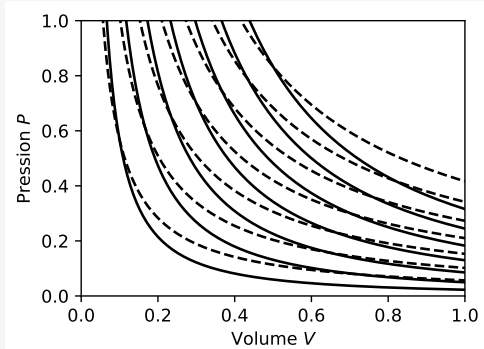
On considère une chambre à air de vélo de volume $V_c = 1,2 \text{ L}$ que l'on connecte à une pompe à vélo contenant un volume d'air $V_p = 0,2 \text{ L}$. L'ensemble étant initialement à la température $T_{\text{ext}} = 15^\circ \text{C}$, on pousse la pompe pour faire entrer tout l'air dans l'unique volume de la chambre à air.

1. Justifier que la transformation peut-être considérée adiabatique et réversible.
2. Déterminer la variation de température de l'air.
3. Comment l'interpréter à l'aide du premier principe ?

Application 6 – Adiabatique vs isotherme

On considère une quantité de matière n d'un gaz parfait de coefficient isentropique $\gamma = 1,4$. Initialement il occupe un volume V_0 et est à la pression P_0 . Les transformations seront supposées réversibles.

1. Déterminer l'équation de la courbe associée à une transformation isotherme dans le diagramme de Clapeyron. Exprimer sa pente au point de coordonnée (P_0, V_0) .
2. Même question pour une transformation adiabatique.
3. Identifier sur le graphe ci-contre les courbes (pleine ou pointillée) qui correspondent à des adiabatiques et celles qui correspondent à des isothermes.
4. Représenter dans le diagramme de Clapeyron un cycle de Carnot moteur, formé de deux isothermes et de deux adiabatiques réversibles.



Propriété 7 (à démontrer)

Dans le diagramme de Clapeyron, une isentropique est plus **raide** qu'une isotherme.

2.2 Entropie d'une PCII

Pour un système de masse m (quantité de matière n), on utilise toujours les notations :

$$S = nS_m = ms,$$

où

- S est l'entropie en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$;
- S_m est l'entropie molaire en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
- s est l'entropie massique en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$.

L'entropie d'une PCII ne dépend que de sa température :

$$s(T) = c \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + s_0,$$

où c est la capacité thermique massique, T la température du système et s_0 l'entropie massique de matériaux à la température T_0 .

Application 7 – Refroidissement d'un solide

Un morceau de fer de $m = 2 \text{ kg}$, chauffé au rouge (à la température de $T_i = 880 \text{ K}$), est jeté dans un lac à $T_0 = 5^\circ \text{C}$.

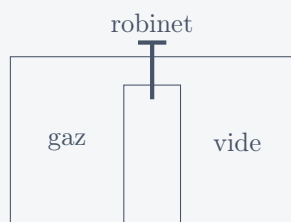
1. Exprimer, puis calculer l'entropie créée. On donne la capacité calorifique massique du fer : $c_{\text{fer}} = 460 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.
2. Quelle est la cause de cette création d'entropie ?

3 Exemples classiques

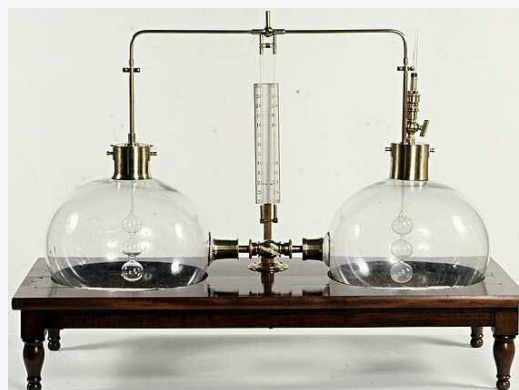
3.1 Détente de Joule – Gay-Lussac

Application 8 – Détente de Joule – Gay-Lussac

« L'appareil à deux globes » est constitué de deux ballons en verre de même volume $V_0 \approx 14 \text{ L}$, 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.



On suppose la demi-enceinte de droite initialement vide et le gaz dans la demi-enceinte de gauche à la température T_0 . Lorsque l'on ouvre le robinet, le gaz se répand très rapidement dans le vide.



1. Justifier que l'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_0 et T_0 .
3. Déterminer l'entropie créée au cours de la transformation. Interpréter.

3.2 Chauffage par effet Joule

Application 9 – Chauffage par effet Joule

On considère une masse m d'eau de capacité thermique massique c , initialement à la température $T_i = 20^\circ\text{C}$, dans un calorimètre dont on néglige la valeur en eau. On plonge une résistance $R = 5 \Omega$ (de capacité thermique négligeable), parcourue par un courant d'intensité $I = 1 \text{ A}$ pendant $\tau = 1 \text{ min}$ dans l'eau.

1. Établir l'expression de la température finale T_f . Faire l'application numérique.
2. Exprimer l'entropie créée. Conclure.
3. Que devient cette expression en supposant $T_f \approx T_i$, c'est-à-dire si $RI^2\tau \ll mcT_i$? Faire l'application numérique.

Donnée : on rappelle que l'entropie massique d'une phase condensée est donnée par

$$s(t) = c \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + s_0,$$

où s_0 est l'entropie massique à la température T_0 et c la capacité thermique massique.