

Thermodynamique

Chapitre 4 - Second principe - Bilans d'entropie

On met en contact deux systèmes Σ_1 et Σ_2 de températures T_1 et T_2 différentes. Dans l'état final, on peut prévoir que les deux systèmes auront une même température finale comprise entre T_1 et T_2 . Le premier principe ne nous permet cependant pas de dire que la transformation inverse est impossible.

C'est le second principe de la thermodynamique qui permet de préciser le sens d'évolution. Il a été énoncé sous plusieurs formes au moment l'invention des machines thermiques.



I. Second principe de la thermodynamique

1. Énoncé

On postule l'existence d'une fonction d'état extensive appelée **entropie** S telle que, pour toute évolution d'un système fermé :

$$\Delta S = S_{ech} + S_{cr}$$

- $\Delta S = S_f - S_i$ correspond à la variation d'entropie.
- S_{ech} correspond à l'**entropie échangée**, il s'agit de la variation d'entropie liée aux transferts thermiques échangés avec l'extérieur. Lorsque le système Σ reçoit un transfert thermique Q de la part d'un thermostat à la température T_S :

$$S_{ech} = \frac{Q}{T_S}$$

- S_{cr} est l'**entropie créée**. On ne peut la calculer qu'en faisant la soustraction :

$$S_{cr} = \Delta S - S_{ech}$$

- Si $S_{cr} = 0$, la transformation est **réversible** ;
- Si $S_{cr} > 0$, la transformation est **irréversible** ;
- Si $S_{cr} < 0$, la transformation est **impossible**.

Remarques :

1. Cet énoncé est pratique car il ressemble à celui du premier principe. Dans le cas d'une transformation infinitésimale (faible modification des variables d'état $T, P \dots$), on peut l'écrire sous la forme :

$$dS = \delta S_{ech} + \delta S_{cr}$$

avec :

$$\delta S_{ech} = \frac{\delta Q}{T_S}$$

2. On dit que l'entropie mesure le désordre. Par exemple dans le cas d'un corps pur, l'entropie de l'état vapeur est plus grande que celle de l'état liquide.

2. Exemple d'application

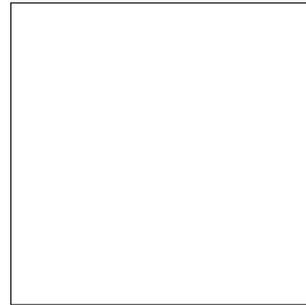
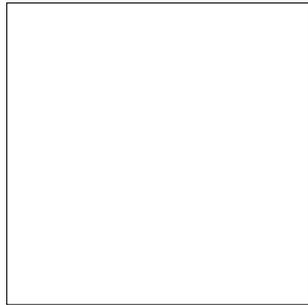
On donne l'expression de l'entropie d'un gaz parfait monoatomique (GPM) :

$$S(T, V) = \frac{3}{2}nR \ln(T) + nR \ln(V) + S_o$$

— Contrairement à U_{GP} qui ne dépend que de T , S est une fonction de plusieurs variables.

— S_o est une constante qui va disparaître lorsqu'on calculera ΔS .

n moles d'un GPM sont contenues dans une enceinte rigide de volume V dont les parois sont diathermes. Initialement, la température du gaz est T_o . On place l'enceinte en contact avec un thermostat à la température $T_1 > T_o$.



Exprimons ΔS :

Calcul de S_{ech} :

On en déduit alors S_{cr} :

$$S_{cr} = \Delta S - S_{ech}$$

3. Sources d'irréversibilité

Irréversible signifie que la transformation inverse ne peut pas se produire en modifiant un peu les paramètres extérieurs :

- Si on augmente doucement le volume occupé par un GP en diminuant petit à petit la pression et en attendant la mise en équilibre thermique à chaque petite variation de pression, la transformation inverse au cours de laquelle on augmenterait petit à petit la pression semble possible.
- Par contre, si on augmente brutalement le volume (avec une détente de Joule - Gay Lussac par exemple), on pourrait revenir à l'état initial mais ça demanderait un dispositif complexe.

II. Applications

1. Entropie d'un gaz parfait

Cette partie est un complément du cours qui permet de comprendre d'où vient la formule :

$$S(T, V) = \frac{3}{2}nR \ln(T) + nR \ln(V) + S_o$$

que nous avons utilisé pour le gaz parfait.

Identités thermodynamiques : on considère une transformation infinitésimale réversible.

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

avec :

$$\delta W =$$

$$dS = \delta S_{ech} + \delta S_{cr}$$

avec :

$$\delta S_{cr} =$$

$$\delta S_{ech} =$$

On peut alors écrire :

$$dU =$$

Soit :

$$dS =$$

Cas d'un gaz parfait monoatomique : on utilise les résultats suivants

$$dU = \frac{3}{2}nR dT$$

$$PV = nRT \Rightarrow \frac{P}{T} =$$

On a ainsi :

$$dS = \frac{3}{2}nR \frac{1}{T} dT + nR \frac{1}{V} dV$$

Cas d'une phase condensée : on peut alors négliger les variations de volume et écrire :

$$dS = mc \frac{1}{T} dT$$

2. Transformations adiabatiques réversibles

Dans le cas d'une transformation adiabatique réversible :

$$S_{ech} = 0$$

$$S_{cr} = 0$$

$$\Rightarrow \Delta S = 0$$

Une transformation **adiabatique réversible** est aussi appelée transformation **isentropique**.

$$S_f = S_i$$

Dans le cas d'une transformation **adiabatique réversible d'un gaz parfait**, on peut montrer que les variables d'état du gaz sont reliées par les **lois de Laplace** :

$$PV^\gamma = \text{cte}$$

avec :

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{C_{Pm}}{C_{Vm}}$$

On écrit en général :

$$P_f V_f^\gamma = P_i V_i^\gamma$$

En utilisant les deux relations :

$$\gamma = \frac{C_{Pm}}{C_{Vm}}$$

$$C_{Pm} - C_{Vm} = R$$

On peut déterminer l'expression des capacités thermiques en fonction de γ :

$$C_{Pm} =$$

$$C_{Vm} =$$

3. Changements d'état

On considère un changement d'état :

$$A_{(1)} \rightarrow A_{(2)}$$

effectué à T_o et $P^*(T_o)$. Dans ce cas, la transformation est **réversible** et on peut écrire :

$$\Delta S = S_{ech}$$

avec :

$$S_{ech} =$$

D'autre part, le transfert thermique Q peut s'écrire en fonction de l'enthalpie massique de changement d'état $h_{1 \rightarrow 2}$:

$$Q =$$

On a ainsi :

$$\Delta S = \frac{mh_{1 \rightarrow 2}}{T_o}$$