CHAP22 : 2ème principe : Bilan d'entropie

I Deuxième principe de la thermodynamique

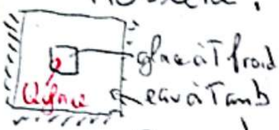
I.1) Insuffisance du 1er principe

1er principe = principe de conservation de l'énergie

{ l'énergie peut se transformer en $E_{c,macro}$, en U et W ou en Q
elle passe d'une forme à l'autre
mais se conserve $\Delta E_{c\,macro} + \Delta U = W + Q$

Voir vidéos

Problème : On plonge de la glace à $T_{froid} = -10°C$ dans de l'eau à $T_{amb} = 30°C$



On observe toujours : Tglace ↗ et finit par fondre **à 0°C** Puis l'eau de fonte se réchauffe
($Q_{glace} > 0$) pour système {glace}

Mais à priori le 1er principe autorise $Q_{glace} < 0$ (la glace cède de l'énergie sous forme de chaleur)

Tglace ↘ ← Impossible en pratique

Il faut donc une info supplémentaire lié au comportement microscopique

Le deuxième principe

-Permet de prédire le sens d'évolution de la transfo (donc aussi le signe des transferts d'énergie)

-Il souligne aussi la différenc entre W et Q

Physiquement il montre que l'énergie tend à se diffuser au maximum dans le système et à l'extérieur

système : {glace + eau} peu d'énergie dans la glace, bcp dans l'eau ⇒ état final système {glace + eau de fonte à Tf} énergie bien répartie

ex : xdupontble

I.2) Transfo réversibles

a) Def : Une transfo thermo est réversible si :

Les deux conditions doivent être vérifiées

-Elle est quasi-statique

-Elle peut être effectuée en sens inverse en repassant par les mêmes états d'équilibre (Δ l'extérieur du système doit aussi revenir ds le même état initial)

b) Principales causes d'irréversibilité

-Frottements / du point de vu du système $W < 0$, Par l'extérieur : $W_{ext} > 0$ qui se transforme en augmentation de T (donc de U) /

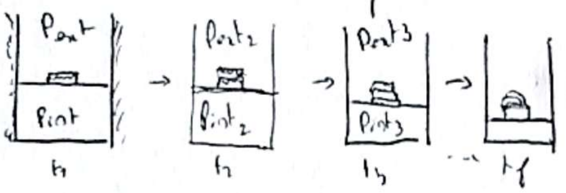
-Discontinuité de P et T à la frontière

Text varie brutalement au cours du temps
Pext varie brutalement au cours du temps

Scanné avec CamScanner

c) Exemples de transfo reversible

vor vidéo écoulement couette



- (Pas de frottement)

On ajoute des poids infinitésimaux dP

-à tout instant équilibre mécanique : Pint=Pext

Pression ext apparente

$P_{atm} + \frac{m(t_i)g}{S}$

- transfo adiabatique (où on considère le système {air ds cylindre} + ext)

si on enlève les poids
le système revient dans l'état initial
et l'extérieur aussi

d) Exemples transfo irreversibles

- Toutes les transfo réelles

Grand classique détente de Joule-Gay Lussac quasi stat mais discontinuité de P or T

(Voir TD)

Rmq: reversible $\Rightarrow$ quasi-stat

Mais quasi-stat $\not\Rightarrow$ reversible

I.3) 2ème principe

a) Enoncé

"Pour tout système thermo Σ, on peut définir une fonction d'état S appelée entropie telle que :

- S est extensive
- Pour tout système fermé subissant une transfo d'un état d'eq 1 à eq 2 :

$$\boxed{\Delta S_{1\to2} = S_{ech} + S_{créé}}$$

avec : $\Delta S_{1\to2} = S_2 - S_1$

- $S_{ech} = \int_{1\to2} \frac{\delta Q}{T_S}$

Ts est la température de la frontière avec l'extérieur

Sech est l'entropie échangée

On écrit jamais ΔSech

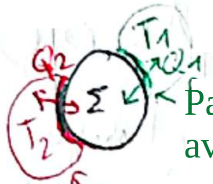
Scréée l'entropie créée à cause de l'irréversibilité

Scréée >0 $\forall$ transfo irréversible

Scréée =0 $\forall$ —— **reversible**

b) Commentaires

- S est une fonction d'état ⇒ elle est indépendante du chemin suivi
  (Mais $S_{éch}$ et $S_{créé}$ dépendent du chemin !)
  csq : pour les transfo infinitésimales, on écrit
  - dS à la place de ΔS
  - $\delta S_{éch}$ " " de $S_{éch}$
  - $\delta S_{créée}$ " " de $S_{créée}$
- S s'exprime en $\underline{J.K^{-1}}$ (et pas en J comme U et H !)
- Si le système est en contact avec plsrs Thermostats à ≠ Températures :



Paroi en contact avec un thermostat à T1

Paroi en contact avec Thermostat à T_2

On a alors :

$$\boxed{S_{éch} = \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2}}$$

énergie échangée sous forme de chaleur avec le thermostat à la température T2

c) Cas particulier d'un système isolé

Système isolé ⇒ $Q = 0$ ⇒ $S_{éch} = 0$ $\overset{2^{e}\text{ principe}}{\Rightarrow}$ $\Delta S = S_{créé}$ $\overset{S_{créé} \geq 0}{\Rightarrow}$ $\boxed{\Delta S \geq 0}$

(et W=0 aussi) $S_{éch} = \frac{Q}{T_{ext}}$

$\Delta S \geq 0$ ⇔ l'entropie ne peut que croître au cours d'une transfo dans un système isolé

Rmq1 : si le système Σ n'est pas isolé, on peut se ramener à un système isolé en considérant le système : $\{\Sigma + \text{l'extérieur}\}$
à priori l'Univers entier

Rmq2 : si un système isolé évolue spontanément selon une transfo irréversible, il atteint un état d'équilibre d'entropie maximale.

I.4) Interprétation statistique de l'entropie

Plus l'entropie est grande moins on a d'informations sur l'état microscopique correspondant à l'état macroscopique (observable à notre échelle) du système étudié

W = " Wahrscheinlichkeit " (probabilité)

Formule de Boltzmann $\boxed{S = k_B \ln(W)}$

Nombre des possibilités de configuration par les particules de Σ par un état observable à notre échelle

Si $W \nearrow$ alors $S \nearrow$ Rmq (si $S \nearrow$ on dit aussi que le "désordre" augmente)

II Application du 2ème principe aux bilans d'entropie

II.1) Bilan de S par les transfo réversibles

a) Cas d'une transfo adiabatique réversible

$Q=0$ donc $S_{ech}=0$; $S_{cree}=0$

2ème principe donne : $\Delta S = \cancel{\frac{Q}{T_{ext}}} + \cancel{S_{cree}} \Leftrightarrow \boxed{\Delta S = 0}$ ♡

Pour transfo adiab + réversible

Vocabulaire :

$\boxed{\text{transfo adiabatique + réversible} \Leftrightarrow \text{transfo isentropique}}$ ♡

$\Delta S = cste$

b) Cas d'une transfo rév. d'un G.P

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

Entropie dans l'état de référence à T_0 et V_0 : $S_0 = S(T_0, V_0)$

Variation d'entropie :

$$\Delta S_{1\to2} = S(T_2,V_2) - S(T_1,V_1) = \underbrace{\frac{nR}{\gamma-1}}_{C_V}\ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + nR\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

Comme pour un G.P : $PV = nRT$ on peut montrer que

$$\Delta S_{1\to2} = \frac{nR\gamma}{\gamma-1}\ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) - nR\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$$

$nR\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = nR\ln\left(\frac{T_2}{P_2}\times\frac{P_1}{T_1}\right) = -nR\ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) - nR\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$

Rmq : comme ΔS est indep du chemin suivi celle expresions sont aussi valables pour des transformations irréversibles

c) Loi de Laplace (important !)

Pour une transformartion adiabatique et révérsible d'un gaz parfait

On peut écrire $\boxed{PV^\gamma = cste}$ ♡ avec $\gamma = \frac{C_p}{C_V}$

ou comme $PV = nRT \Leftrightarrow V = \frac{nRT}{P}$

$PV^\gamma = cste \Leftrightarrow P\left(\frac{nRT}{P}\right)^\gamma = cste \Leftrightarrow \frac{P}{P^\gamma}(nR)^\gamma T^\gamma = cste$

$\Leftrightarrow P^{1-\gamma}T^\gamma = \frac{cste}{(nR)^\gamma}$ soit $\boxed{P^{1-\gamma}T^\gamma = cste}$ ♡

ou encore $TV^{\gamma-1} = cste$

On a aussi

$P\rho^{-\gamma}=cste$

Pour la transfo $\begin{pmatrix}T_1\\V_1\\P_1\end{pmatrix} \to \begin{pmatrix}T_2\\V_2\\P_2\end{pmatrix}$ on a $P_1V_1^\gamma = P_2V_2^\gamma$; $P_1^{1-\gamma}T_1^\gamma = P_2^{1-\gamma}T_2^\gamma$

Scanné avec CamScanner

II.2 Bilan d'entropie pour des transfo irréversibles

a) Méthode générale

1) on calcule ΔS à l'aide d'une formule de l'énoncé, qui correspond à une transfo réversible avec les m̂ états E.I et E.F que la transfo irréversible étudiée (donc m̂ ΔS)

2) on détermine $S_{ECH} = \int_{I \to F} \frac{\delta Q}{T_S}$ souvent sous la forme $S_{ECH} = \frac{Q}{T_S}$ ou $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2}$

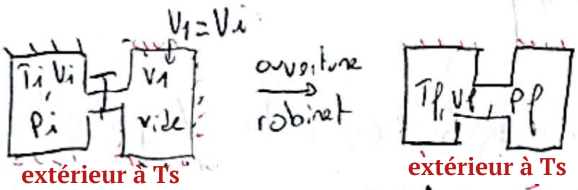
OU $S_{ech} = 0$ (adiabatique)

3) On écrit le 2ème pp sous la forme $S_{créé} = \Delta S - S_{ech}$

et normalement $S_{créé} > 0$

b) Exemple de la détente de Joule. Gay Lussac

hyp: parois athermanes



- Système étudié : {gaz + vide}
- calcul de ΔS : $\Delta S = \Delta S_{gaz} + \Delta S_{vide}$

entropie du vide nulle car pas d'info manquante un seul état micro correspond au vide

formule du cours (ou énoncé) : $\Delta S_{gaz} = C_V \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) + nR \ln\left(\frac{V_1}{V_i}\right) = \Delta S$

On a montré (Ex2TD21) que pour cette détente : $T_f = T_i \Rightarrow \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) = 0$

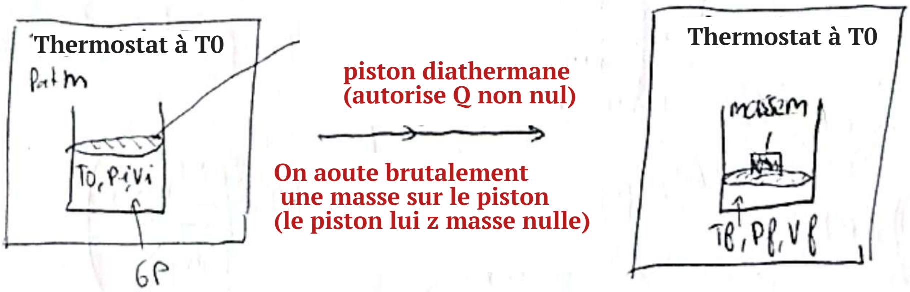
si V_f * $= 2V_i$: $\underline{\Delta S = nR \ln(2)}$ homogène (J/K)

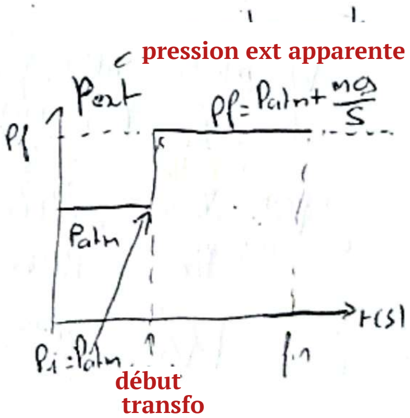
* *Le volume du gaz varie mais le volume du système { gaz+ vide} est constant !*

- ici transfo adiabatique (parois athermanes) $\Rightarrow S_{ECH} = \frac{\cancel{Q}}{T_S} = 0$
- 2ème principe donne $S_{créé} = \Delta S - S_{ECH} = nR\ln(2)$

$S_{créé} > 0 \Rightarrow$ la détente de Joule Gay Lussac est bien irréversible

c) Compression monotherme d'un GP





hyp: comme la paroi est diathermane la température finale va finir par être égale à T_0 (mais T_{int} varie dans l'enceinte !) La transformation n'est pas isotherme mais $T_f = T_i = T_0$

- Pour calculer ΔS on imagine une transformat° isotherme telle que $T_{int} = T_{ext} = T_0 = cste$ (m̂ E.I et E.f que la vraie) et $P_{ext} = cste = P_{atm} + \frac{mg}{S}$

on a $\Delta S = C_V \ln\cancel{\left(\frac{T_f}{T_i}\right)} + nR\ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) = nR\ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$

$T_f = T_i$ et $\ln(1) = 0$

$G.P \Rightarrow P_iV_i = nRT_0$ et $P_fV_f = nRT_0$

Avant l'ajout de la masse;
l'équilibre mécanique est atteint
avec Pi = Pext (initial)=Patm

Dans l'état final
l'équilibre mécanique est atteint
avec Pf=Pext(finale)= Patm + $\frac{mg}{S}$

$$\Delta S = nR\ln\left(\frac{\frac{nRT_0}{P_f}}{\frac{nRT_0}{P_i}}\right) = nR\ln\left(\frac{P_i}{P_f}\right).$$

$$\Delta S = nR\ln\left(\frac{P_{atm}}{P_{atm}+\frac{mg}{S}}\right) = -nR\ln\left(\frac{P_{atm}+mg/S}{P_{atm}}\right)$$

finalement $\boxed{\Delta S = -nR\ln\left(1+\frac{mg}{P_{atm}S}\right)}$

• $S_{ech} = \frac{Q}{T_0}$ ⚠ ici paroi diathermane ⇒ $Q \neq 0$ (transfo pas adiab)

Expression de Q : 1er principe, système au repos, que des travaux des forces pressantes ⇒ $\Delta U = W + Q$

ici $\Delta U = C_v\Delta T = C_v(T_f - T_i) \underline{= 0}$ car $T_f = T_i$

et $W = -\int_{V_i}^{V_f} p_{ext}\,dV \underset{\uparrow}{=} -\left(P_{atm} + \frac{mg}{S}\right)(V_f - V_i)$

$p_{ext} = P_{atm} + \frac{mg}{S}$ dès que V commence à varier $= c^{te}$

donc transfo monobare
dès que le pistion bouge
mais cela ne veut pas dire
Pi = Pf

or $V_f = \frac{nRT_0}{P_f} = \frac{nRT_0}{P_{atm}+\frac{mg}{S}}$

et $V_i = \frac{nRT_0}{P_i} = \frac{nRT_0}{P_{atm}}$

donc $W = -\left(P_{atm} + \frac{mg}{S}\right) nRT_0 \left(\frac{1}{P_{atm}+\frac{mg}{S}} - \frac{1}{P_{atm}}\right) = -nRT_0\left(\frac{-mg}{P_{atm}S}\right)$

finalement $Q = -W = -nRT_0\frac{mg}{P_{atm}S}$ et $\boxed{S_{ECH} = -\frac{nRmg}{P_{atm}S}}$

• $S_{créé} = \Delta S - S_{ECH} = +nR\left(\frac{Mg}{P_{atm}S} - \ln\left(1+\frac{Mg}{P_{atm}S}\right)\right) \neq 0$ $(m > 0)$

⇒ transfo irreversible

II.3 Bilan d'entropie pour les phases condensées

$$\Delta S = C \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) = n C_m \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right)$$

II.4 Bilan d'entropie pour un changement d'état

Si le système change d'état, on a $T_{int} = T_{ext} = cste$ (isotherme) et $P_{int} = P_{ext} = cste$ (isobare)

et de plus la transfo est réversible

état de départ phase I (ex : liquide) $\longrightarrow$ état final phase II (ex : gaz)

$$\Delta S_{I \to II} = S_{ECH} + \underbrace{S_{créée}}_{0 \text{ car réversible}}$$

$$\text{et } S_{ECH} = \frac{Q}{T_{ext}} = \frac{Q}{T_{int}} = \frac{Q}{T_{chgt}}$$

T_{chgt} : température de chgt d'état

transfo isobare $\Rightarrow$ 1^er principe $\Delta H_{I \to II} = Q$

finalement $\Delta S_{I \to II} = \frac{\Delta H_{I \to II}}{T_{chgt}}$

on retiendra : $\boxed{\Delta S_{I \to II} = \frac{\Delta H_{I \to II}}{T_{chgt}}}$

et $\Delta s_{I \to II} = \frac{\Delta h_{I \to II}}{T_C}$

$s = \frac{S}{m}$

par exemple pour le passage