

**T4: Second principe de la
thermodynamique .
Bilans entropiques.**



Notions et contenu	Capacités exigibles
Deuxième principe.	Bilans d'entropie.
<p>Deuxième principe : fonction d'état entropie, entropie créée, entropie échangée.</p> $\Delta S = S_{ech} + S_{créee} \text{ avec } S_{ech} = \int Q_i/T$	<p>Définir un système fermé et établir pour ce système un bilan entropique. Relier l'existence d'une entropie créée à une ou plusieurs causes physiques de l'irréversibilité.</p> <p>Analyser le cas particulier d'un système en évolution adiabatique.</p>
<p>Variation d'entropie d'un système.</p> <p>Loi de Laplace.</p> <p>Cas particulier d'une transition de phase</p>	<p>Utiliser l'expression fournie de la fonction d'état entropie.</p> <p>Exploiter l'extensivité de l'entropie.</p> <p>Citer et utiliser la loi de Laplace après avoir rappelé ses conditions d'application.</p> <p>Utiliser la relation entre les variations d'entropie et d'enthalpie associées à une transition de phase :</p> $\Delta h_{12}(T) = T \Delta s_{12}(T)$

I LA NECESSITE DU SECOND PRINCIPE

Le premier principe s'appuie sur le concept fondamental d'énergie (conservation de celle-ci pour un système isolé).

Or l'observation courante nous montre que la nature est en perpétuelle évolution et que cette évolution est **irréversible**.

Il existe également beaucoup de transformations qui respectent la conservation de l'énergie mais qui sont **irréalisables**.

D'après les expériences, l'énergie non calorifique (mécanique, électrique...) peut être transformée spontanément en énergie calorifique (effet Joule) alors que l'opération inverse nécessite souvent des systèmes plus élaborés voire être impossible à réaliser. Les sens des transformations irréversibles est donc imposé.

Un des buts de la thermodynamique était justement de savoir ce qui concrètement pouvait être réalisable au niveau des machines thermiques.

Le deuxième principe va donc compléter le premier principe . Le premier principe ne nous dit rien du sens d'évolution spontané des phénomènes thermodynamiques (et de tout système physico-chimique en général). Nous constatons par l'expérience quotidienne , que les transformations se déroulent spontanément dans un sens et pas dans l'autre, les transformations réelles sont irréversibles. L'exemple ci-dessous, que beaucoup ont expérimenté, montre le désordre qui augmente naturellement si rien n'est fait...



Les causes d'irréversibilité

- **un phénomène dissipatif** : les frottements, l'effet Joule dans un conducteur ohmique...
- **une inhomogénéité:**

une inhomogénéité de température provoque des flux thermiques irréversibles des zones de haute température vers les zones de plus basse température (phénomène de *diffusion thermique*).

une inhomogénéité de pression provoque un changement de volume : si la pression n'est pas la même de part et d'autre d'une paroi mobile sans frottement, la paroi se déplacera jusqu'à ce que les pressions soient égales.

une inhomogénéité de concentration provoque un déplacement de molécules des zones de forte concentration vers les zones de plus faible concentration (phénomène de *diffusion moléculaire*).

Transformation réversible

Une transformation est réversible si elle est quasi-statique et si le système et l'extérieur du système peuvent évoluer de l'état (1) à l'état (2) ou de l'état (2) à l'état (1) en passant par les mêmes états d'équilibre intermédiaires (le "film" de la transformation passé à l'envers est réalisable).

Cette transformation suppose l'absence totale de tout phénomène dissipatif. En outre, toute discontinuité de température ou de pression étant source d'irréversibilité, on aura à toute étape intermédiaire :

- si les parois sont diathermanes : $T_{\text{syst}} = T_{\text{ext}}$
- si les parois sont mobiles, sans frottement : $P_{\text{syst}} = P_{\text{ext}}$

Une transformation réversible est donc une limite idéale jamais atteinte dans la réalité.

Ces cycles réversibles présentent un grand intérêt théorique. Par exemple, nous verrons dans le cours sur les machines thermiques que les cycles moteurs réversibles correspondent au cycle de rendement maximum. Aucune machine réelle ne pourra posséder un rendement supérieur (en général, le rendement des machines réelles dépasse rarement la moitié de cette valeur maximale.).

II. SECOND PRINCIPE

II-1. Enoncé

Il existe de multiples formulations équivalentes du second principe, certaines étant plus "historiques" que d'autres.

A tout système thermodynamique on peut associer une fonction d'état extensive S appelée entropie. Lors d'une transformation quelconque d'un système fermé, d'un état d'équilibre (1) vers un état d'équilibre (2), on a :

$$\Delta S = S_{\text{échange}} + S_{\text{création}}$$

◆ $S_{\text{échange}}$ représente l'entropie échangée et a pour expression

$$S_{\text{échange}} = \frac{Q}{T_s}$$

avec Q transfert thermique reçu par le système et T_s température de la surface du système à travers laquelle s'effectue ce transfert thermique. $Q > 0$ si le système reçoit effectivement de l'énergie thermique, $Q < 0$ si le système cède de l'énergie.

Si le système est en évolution **monotherme** au contact d'un thermostat alors **on prendra la température T_s égale à la température du thermostat.**

◆ $S_{\text{création}}$ représente l'entropie créée par irréversibilité.

Elle vérifie

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

Dans ce dernier cas :

- si les parois sont diathermanes : $T_{\text{syst}} = T_{\text{ext}} = T_s$
- si les parois sont mobiles sans frottement : $P_{\text{syst}} = P_{\text{ext}}$

Un thermostat est système fermé susceptible d'échanger de l'énergie par transfert thermique et dont la température reste constante et uniforme quel que soit le transfert thermique réalisé.

Commentaires :

- L'entropie S a les dimensions d'une énergie divisée par une température. $[S] = \text{J.K}^{-1}$
- S étant une fonction d'état, ΔS ne dépend que de l'état d'équilibre initial et de l'état d'équilibre final et est indépendante de la transformation subie par le système pour passer de l'un à l'autre. En revanche $S_{\text{échange}}$ et $S_{\text{création}}$ dépendent de la transformation.

On pourrait donc écrire pour une transformation infinitésimale : $dS = \delta S_{\text{échange}} + \delta S_{\text{création}}$

II-2. Cas d'un système isolé

Un système isolé n'échange ni matière, ni énergie avec l'extérieur. L'entropie échangée est donc nulle (puisque'il n'y a pas d'échange d'énergie sous forme thermique: $Q = 0$).

L'entropie d'un système isolé ne peut qu'augmenter. Ainsi, l'entropie de l'Univers ne cesse d'augmenter. Le sens d'écoulement du temps s'effectue dans le sens d'une augmentation de l'entropie, le système cesse d'évoluer quand la valeur de l'entropie atteinte est maximale. L'entropie n'est pas une grandeur conservative. L'entropie d'un système isolé est maximale à l'équilibre thermodynamique.

II-3. Cas d'une transformation adiabatique

Au cours d'une transformation adiabatique $Q = 0$ donc $S_{\text{échange}} = 0$. On pourra écrire le bilan entropique : $\Delta S = S_{\text{création}}$

Dans le cas d'une transformation adiabatique réversible: $\Delta S = 0$

Au cours d'une **transformation adiabatique réversible** l'entropie ne varie pas : une transformation adiabatique réversible est **isentropique**.

II- 4. Bilan entropique

On connaît déjà la dimension de S. Il reste à préciser son expression pour les gaz (on ne considérera que les gaz parfaits) et les phases condensées (on les supposera idéales). Pour des calculs plus précis, portant sur des systèmes réels, on utilise des grandeurs tabulées ou des abaques.

On peut alors calculer la variation d'entropie ΔS . On peut déterminer $S_{\text{échange}} = Q/T$ en calculant le transfert thermique Q à l'aide du premier principe. L'entropie créée $S_{\text{création}}$ n'est pas connue à priori. On la déduit de la relation $S_{\text{création}} = \Delta S - S_{\text{échange}}$.

III. EXPRESSIONS DE L'ENTROPIE D'UN CORPS PUR

III-1. Entropie d'un gaz parfait

a) Expressions

On considère n moles de GP. Les capacités thermiques molaires $C_{V,m}$ et $C_{p,m}$ (et donc γ) sont supposées indépendantes de la température. L'entropie étant une fonction d'état extensive, elle sera proportionnelle au nombre de moles n (ou à la masse m) du système considéré.

L'expression de la fonction d'état entropie est systématiquement donnée et sa construction n'est pas une capacité visée.

On peut exprimer l'entropie S avec les variable T et V:

$$S(T, V) = n C_{V,m} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + nR \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) + S_0$$

où S_0 correspond à l'entropie de n mol gaz pour $T = T_0$ et $V = V_0$ avec $P_0 V_0 = nRT_0$.

On peut écrire $S_0 = n S_{0,m}$ avec $S_{0,m}$ entropie molaire du gaz dans ces mêmes conditions.

On peut passer facilement des variables (T,V) aux variables (T,P) en utilisant la loi des gaz parfaits ainsi que la relation de Mayer.

$$S = n C_{vm} \ln (T/T_0) + n R \ln(V/V_0) + S_0 = n C_{vm} \ln (T/T_0) + n R \ln((nRT/P)/(nRT_0/P_0)) + S_0$$

$$S = n C_{vm} \ln (T/T_0) + n R \ln((T/P)/(T_0/P_0)) + S_0 = n C_{vm} \ln(T/T_0) + n R \ln(T/T_0) + n R \ln(P_0/P) + S_0$$

$$S = (n C_{vm} + n R) \ln(T/T_0) - n R \ln(P/P_0) + S_0 \text{ et comme } n C_{pm} = n C_{vm} + n R,$$

on trouve l'entropie S avec les variable T et P:

$$S(T, P) = n C_{pm} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - n R \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) + S_0$$

On peut déduire d'une des expressions précédentes, S en fonction des variables P et V.

$$S = n C_{vm} \ln(T/T_0) + n R \ln(V/V_0) + S_0 = n C_{vm} \ln((PV/nR)/(P_0V_0/nR)) + n R \ln(V/V_0) + S_0$$

$$S = n C_{vm} \ln((PV)/(P_0V_0)) + n R \ln(V/V_0) + S_0 = n C_{vm} \ln(P/P_0) + n C_{vm} \ln(V/V_0) + n R \ln(V/V_0) + S_0$$

$$S = n C_{vm} \ln (P/P_0) + (n C_{vm} + n R) \ln (V/V_0) + S_0 \text{ et comme } n C_{pm} = n C_{vm} + n R, \text{ on trouve :}$$

$$S(V, P) = n C_{vm} \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) + n C_{pm} \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) + S_0$$

On peut définir l'entropie molaire $S_m = S/n$ ou l'entropie massique $s = S/m$ avec m : masse de gaz contenue dans le système.

b) Calcul de ΔS

On a vu que pour effectuer un bilan entropique, il faut calculer la variation d'entropie entre l'état initial (P_1, V_1, T_1) et l'état final (P_2, V_2, T_2).

Avec les variables (T , V):
$$\Delta S(T, V) = n C_{vm} \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + n R \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

Avec les variables (T , P):
$$\Delta S(T, P) = n C_{pm} \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) - n R \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$$

Avec les variables (V , P):
$$\Delta S(V, P) = n C_{vm} \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) + n C_{pm} \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

c) Transformation adiabatique réversible d'un gaz parfait

On peut écrire pour une transformation infinitésimale :

$$dS = \delta S_{\text{échange}} + \delta S_{\text{création}} \text{ avec } \delta S_{\text{échange}} = \frac{\delta Q}{T} \quad (\text{adiabatique : } \delta Q = 0 \text{ et réversible : } \delta S_{\text{créée}} = 0).$$

Au cours d'une transformation adiabatique réversible, l'entropie se conserve: $dS = 0$.

Ce qui donne pour une transformation finie: $\Delta S = 0$.

En utilisant une des expressions précédentes, on retrouve les lois de Laplace:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = n C_{V_m} \ln (P_2/P_1) + n C_{P_m} \ln (V_2/V_1) \text{ avec } C_{P_m} = \gamma C_{V_m}$$

$$\Delta S = n C_{V_m} \ln (P_2/P_1) + n \gamma C_{V_m} \ln (V_2/V_1)$$

$$\Delta S = n C_{V_m} \ln (P_2/P_1) + n C_{V_m} \ln (V_2^\gamma/V_1^\gamma)$$

$$\Delta S = n C_{V_m} [\ln (P_2/P_1) + \ln (V_2^\gamma/V_1^\gamma)]$$

$$\Delta S = n C_{V_m} \ln (P_2 V_2^\gamma / P_1 V_1^\gamma)$$

$$\Delta S = 0 \text{ ce qui donne } P_2 V_2^\gamma / P_1 V_1^\gamma = 1 \text{ soit } P_2 V_2^\gamma = P_1 V_1^\gamma$$

On peut retrouver les autres lois équivalentes à partir de $P_2 V_2^\gamma = P_1 V_1^\gamma$ (voir T3).

Compression adiabatique d'un gaz dans une seringue

On pousse lentement le piston d'une seringue contenant un gaz parfait. L'air est compressé sans échange de chaleur avec l'extérieur (les parois sont parfaitement athermiques). Si on a initialement $P_1 = 1 \text{ bar}$ et $V_1 = 100 \text{ cm}^3$, et qu'on réduit le volume à $V_2 = 50 \text{ cm}^3$ pour un gaz diatomique ($\gamma \approx 1.4$), alors que vaut la pression P_2 ?

Compression dans un moteur Diesel

Dans un moteur Diesel, l'air dans le cylindre (assimilé à un gaz parfait) est fortement comprimé sans échange de chaleur. C'est ce qui permet l'auto-inflammation du carburant injecté. $\gamma = 1.4$

Si l'air initial est à 300 K et si le rapport de compression du moteur est $V_1/V_2 = 20$, alors que vaut la température à la fin de la compression T_2 ?

III-2. Entropie d'une phase condensée

On considère n moles de corps pur (de masse totale m) sous une phase condensée idéale (indilatable et incompressible). L'entropie peut s'écrire sous les formes équivalentes

avec C_m la capacité thermique molaire du corps pur (ou c la capacité thermique massique) supposée indépendante de la température.

Remarque : on peut également justifier cette expression à l'aide d'un raisonnement comparable à celui mené pour le gaz parfait ($V_1 = V_2$).

On considère n moles de corps pur (de masse totale m) sous une phase condensée idéale (indilatable et incompressible). L'entropie peut s'écrire sous les formes équivalentes.

$$S = n C_m \ln(T/T_0) + S_0$$

$$S = m c \ln(T/T_0) + S_0$$

On pourra donc calculer la variation d'entropie entre l'état (1) et l'état (2) :

$$\Delta S = n C_m \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = m c \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

Exercices d'application

Exercice 1 Mélangement de deux eaux à différentes températures

Deux verres d'eau de masses égales sont à des températures différentes : l'un est à 80°C et l'autre à 20°C. Donnée : $c = 4184 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

On les mélange dans un récipient parfaitement isolé thermiquement et aux parois rigides.

1. Quelle sera la température finale du mélange ?
2. Peut-on dire que l'énergie interne du système a changé ? Pourquoi ?
3. Expliquer pourquoi l'entropie du système augmente.

Exercice 2 Expansion d'un gaz parfait dans le vide

Un gaz parfait de volume V_i , pression P_i et température T est enfermé dans un récipient avec une cloison. De l'autre côté de la cloison, il y a du vide.

À un instant donné, on brise la cloison et le gaz occupe instantanément un volume $V_f = 2 V_i$ sans échange de chaleur avec l'extérieur.

1. Quelle est la variation d'entropie du gaz ?
2. Cette transformation est-elle réversible ?
3. Expliquer pourquoi la variation d'entropie est positive.

Exercice 3 Réchauffement d'un solide dans un thermostat

Un bloc de cuivre de 1 kg est chauffé de 20°C à 100°C en étant plongé dans un grand bain d'eau à 100°C (thermostat).

Capacité thermique du cuivre : $C = 385 \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$.

1. Calculer la variation d'entropie du bloc.
2. Calculer la variation d'entropie du thermostat.
3. L'entropie totale augmente-t-elle ? Pourquoi ?

Exercice 4

On étudie la détente isotherme et réversible de 2 moles de gaz parfait, de 30 à 50 litres.
Donnée : $C_v = 3/2 nR$ en J.K^{-1} .

1. Calculer la variation d'entropie dans ce cas.
2. Calculer l'entropie de création.

Même expérience mais cette fois, la détente n'est plus isotherme, la température passant de 300K à 290K.

3. Calculer la variation d'entropie dans ce cas.

IV. CAS DES SYSTEMES DIPHASES

Entropie de changement d'état

L'entropie de changement d'état ne dépend que de la température (la pression étant égale à la pression d'équilibre $P = P_{eq}(T)$).

On peut définir une entropie molaire de changement d'état et une **entropie massique** de changement d'état de la phase 1 à la phase 2:

$$\Delta s_{1 \rightarrow 2}(T) = s_2(T) - s_1(T)$$

$s_1(T)$ entropie massique du corps pur dans la phase 1 à la température T , sous la pression $P_{eq}(T)$
 $s_2(T)$ entropie massique du corps pur dans la phase 2 à la température T , sous la pression $P_{eq}(T)$.

Il existe une relation simple entre l'entropie de changement d'état et l'enthalpie de changement d'état :

$$\Delta s_{1 \rightarrow 2}(T) = \frac{\Delta h_{1 \rightarrow 2}(T)}{T}$$

Compte tenu de l'extensivité de l'entropie, si une masse m de corps pur passe de la phase 1 à la phase 2 sous T et P_{eq}

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2}(T) = m \Delta s_{1 \rightarrow 2}(T)$$

entropie massique de vaporisation $\Delta s_{vap} = \Delta h_{vap} / T > 0$ et $\Delta s_{liq} = -\Delta s_{vap} < 0$

entropie massique de fusion $\Delta s_{fus} = \Delta h_{fus} / T > 0$

entropie massique de sublimation $\Delta s_{sub} = \Delta h_{sub} / T > 0$

Vaporisation de l'eau à 100°C (373 K)

L'eau liquide se transforme en vapeur d'eau à 100°C sous pression atmosphérique.

Données : chaleur latente de vaporisation de l'eau : $L_{vap} = \Delta h_{vap} = 2257 \text{ kJ/kg}$

Calculer la variation de l'entropie de changement d'état Δs_{vap} . .

Fusion de la glace à 0°C

Données : chaleur latente de fusion de l'eau : $L_{fus} = 334 \text{ kJ/kg}$

Calculer la variation de l'entropie de changement d'état : Δs_{fus} .

PLAN

T4: Second principe de la thermodynamique.

Bilans entropiques

I LA NECESSITE DU SECOND PRINCIPE

II. SECOND PRINCIPE

II-1. Enoncé

II-2. Cas d'un système isolé

II-3. Cas d'une transformation adiabatique

II- 4. Bilan entropique

III. EXPRESSIONS DE L'ENTROPIE D'UN CORPS PUR

III-1. Entropie d'un gaz parfait

III-2. Entropie d'une phase condensée

IV. CAS DES SYSTEMES DIPHASES

Entropie de changement d'état

