



L3	R505	
	Thermodynamique Généralités second principe	

L'outil thermodynamique principal dont nous disposons jusqu'à présent est le premier principe qui résume un bilan d'énergie pour un système donné. Dans ce bilan d'énergie  $W$  et  $Q$  jouent des rôles identiques (apport d'énergie). D'autre part, le bilan d'énergie permet de calculer les propriétés de l'équilibre une fois celui-ci connu, mais ne permet pas de prévoir cet état d'équilibre : par exemple pour calculer la température d'équilibre de corps mis en contact, nous avons supposé que l'équilibre serait atteint quand tous les corps auraient même température mais nous ne pouvons le démontrer.

Le second principe va introduire une nouvelle fonction d'état et changer cela.

## 1. Énoncé et propriétés

### 1. Énoncé :

À tout système thermodynamique est associée une entropie, notée  $S$  et ayant les propriétés suivantes :

- c'est une fonction d'état
- extensive
- maximale à l'équilibre pour un système isolé (cette propriété permet donc de calculer l'équilibre : c'est l'état qui maximise  $S$ )
- pour un système quelconque recevant des transferts thermiques à des températures  $T_i$

$$\Delta S = \sum_i \frac{Q_i}{T_i}$$

Usuellement ces transferts sont reçus par des thermostats qui imposent donc leurs températures au système donc constantes. D'après la dernière expression,  $S$  se mesure donc en  $\text{J.K}^{-1}$ . On peut introduire l'entropie molaire  $S_m$  en  $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$  ou l'entropie massique  $s$  en  $\text{J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ .

À l'aide de la thermodynamique statistique on montre que  $S$  est une mesure du « désordre » ou plus précisément de l'information manquant sur le système. Le « sens physique » de  $S$  est donc le suivant : plus la valeur de l'entropie est grande, moins le système est ordonné, moins on sait de choses sur ses propriétés microscopiques.

## 2. *Système isolé :*

Pour un système isolé,  $S$  est maximale à l'équilibre donc l'entropie à la fin de la transformation est supérieure ou égale à l'entropie au début, d'où  $\Delta S \geq 0$ . Pour un système isolé, l'entropie ne peut qu'augmenter.

À l'aide de la thermodynamique statistique (hors-programme) on montre que  $S$  est une mesure du « Désordre » ou plus précisément de l'information manquant sur le système. Le « sens physique » de  $S$  est donc le suivant : plus la valeur de l'entropie est grande, moins le système est ordonné, moins on sait de choses sur ses propriétés microscopiques.

Notons que puisque le système est isolé, cette entropie n'a pas pu lui être donnée par un autre système. Cette entropie a donc été créée :  $\Delta S = S_{\text{créée}} \geq 0$ .

L'entropie n'est pas une grandeur qui se conserve ! Le désordre peut apparaître spontanément (mais pas l'ordre puisque l'entropie créée est positive).

## 3. *Système quelconque :*

De manière générale on a  $\Delta S = \sum_i \frac{Q_i}{T_i} + S_{\text{créée}}$

Ainsi la variation d'entropie est due à plusieurs termes :

D'une part une entropie créée  $S_{\text{créée}} \geq 0$  positive ou nulle (comme dans le cas isolé) et des termes de la forme  $\frac{Q_i}{T_i}$  ou  $Q_i$  le transfert thermique reçu du thermostat numéro  $i$ . Ces termes correspondent donc à de l'entropie reçue par le système : il y a un échange d'entropie associé à chaque transfert thermique (mais pas associé à un transfert d'énergie sous forme de travail).

$$\Delta S = S_{\text{échangée}} + S_{\text{créée}}$$

Comme les transferts thermiques peuvent être négatifs, l'entropie échangée peut être négative et donc la variation d'entropie peut être négative (contrairement à l'entropie créée). Il est donc possible de rendre un système plus ordonné, mais il faut payer le prix en transfert thermique.

Exemple : je range ma chambre.

## 4. *Application aux échanges thermiques :*

On considère deux systèmes de température différente et que l'on met en contact thermique. Notons  $T_c$  la température du système le plus chaud et  $T_f$  celle du plus froid. Pour simplifier l'étude, considérons que les températures ne varient que très lentement (le contact thermique est mauvais, le transfert thermique est faible) et intéressons-nous uniquement au début de la transformation : les températures sont alors quasiment égales à  $T_c$  et  $T_f$  (pas encore de variations).

Au cours de cette transformation, le système chaud reçoit un transfert thermique  $Q_c$  (ce transfert est reçu à la température  $T_c$  : le système agit comme son propre thermostat) et le système froid reçoit un transfert thermique  $Q_f$  (ce transfert est reçu à la température  $T_f$ , le système agit comme son propre thermostat). D'autre part le transfert reçu par l'un est égal au transfert fourni par l'autre :  $Q_c = -Q_f$ .

Le système composé du système chaud et du système froid est isolé donc :  $\Delta S = \Delta S_c + \Delta S_f \geq 0$

$$\Delta S = \frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} \geq 0 \text{ donc } \Delta S = -\frac{Q_f}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} \geq 0 \text{ et } \Delta S = Q_f \left( \frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_c} \right) \geq 0 \Delta S = Q_f \left( \frac{T_c - T_f}{T_f \times T_c} \right) \geq 0$$

Le terme entre parenthèse étant forcément positif, on en déduit que le transfert thermique reçu par le corps froid est obligatoirement positif ou nul. Si les corps chauds fournissent un transfert thermique aux corps froids, c'est à cause du second principe. C'est ce second principe qui nous permet de calculer l'équilibre : l'entropie va augmenter tant que les températures chaude et froide ne seront pas égales, ce qui sera alors notre état d'équilibre.

## 2. Expression de la variation d'entropie pour quelques modèles :

### 1. Modèle de la phase condensée :

On montre que pour une phase condensée la capacité thermique est constante. La variation d'entropie s'écrit  $\Delta S = C \times \ln \left( \frac{Q_f}{T_i} \right)$  et ne dépend que de la capacité thermique (donc du volume) et de la température. Seule la température joue sur le « désordre » : plus T est élevée, plus il y a d'agitation thermique et moins on connaît les propriétés microscopiques puisque tout bouge plus vite. À l'inverse, plus la température est faible, moins il y a de mouvement et plus les constituants du matériau sont « bien rangés ».

### 2. Modèle du gaz parfait :

On montre que pour un gaz parfait la variation d'entropie a l'expression suivante à condition que sa capacité thermique à volume constant soit constante  $\Delta S = C \times \ln \left( \frac{T_f V_f^{\gamma-1}}{T_i V_i^{\gamma-1}} \right)$

On voit que l'expression fait intervenir les températures finales et initiales mais également les volumes finaux et initiaux. Contrairement au cas de la phase condensée et contrairement aux propriétés de l'énergie interne, l'entropie dépend de T mais AUSSI du volume V !

### 3. Cas d'une transformation isentropique d'un gaz parfait.

Dans le cas où la transformation est isentropique  $\Delta S=0$ . On retrouve la loi de Laplace  $T_f V_f^{\gamma-1} = T_i V_i^{\gamma-1} = \text{constante}$  Ou  $PV^\gamma = \text{constante}$

## 3. Notion de réversibilité :

### 1. Transformation réversible ou non :

Une transformation est dite réversible si il est possible de revenir en arrière et de ramener l'ensemble de l'univers (système plus milieu extérieur) à son état initial. Comme l'univers est par définition isolé son entropie ne peut qu'augmenter. Ainsi pour qu'une transformation soit réversible il faut que l'entropie de l'univers reste constante au cours de cette transformation, donc que l'entropie créée soit nulle.

On a l'équivalence suivante :  $S_{\text{créée}}=0 \Leftrightarrow \text{transformation réversible}$

## 2. Causes d'irréversibilité :

On montre que (et on le vérifiera dans des exercices sur des cas particuliers) la création d'entropie est associée aux conditions suivantes :

- si il y a des « pertes d'énergie » pour cause de frottements, de l'entropie est créée
- si la transformation est brutale (différence de température, de pression,...) alors de l'entropie est créée.

## 3. Méthodologie

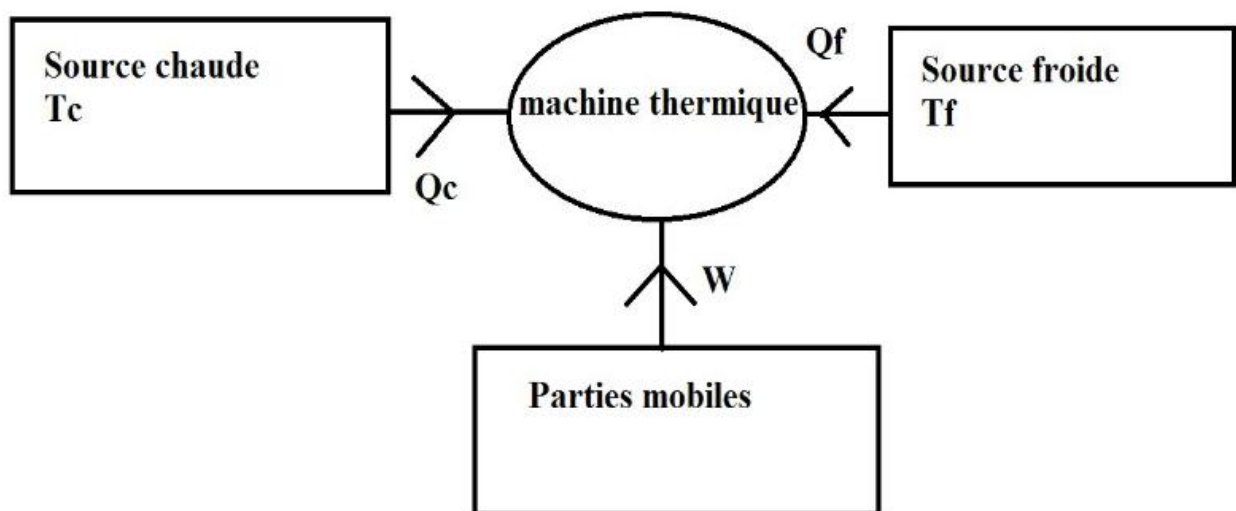
Comme l'entropie est une fonction d'état, sa variation ne dépend pas de la façon dont on passe de l'état initial à l'état final. On peut donc imaginer une transformation réversible entre les deux états pour laquelle  $S_{crée}=0$ . Calculer la variation d'entropie à partir de  $\Delta S = S_{échangée}$  puis calculer  $S_{échangée}$  dans les conditions réelles pour en déduire  $S_{crée}$

## 4. Application aux machines thermiques dithermes :

La plupart des machines thermiques peuvent se modéliser comme dithermes, c'est à dire n'échangeant de transfert thermique qu'avec deux thermostat : un thermostat de température élevée  $T_c$  (appelé source chaude) et un thermostat de température faible  $T_f$  (appelé source froide).

$W$ ,  $Q_c$  et  $Q_f$  sont reçus par la machine thermique. Ces transferts peuvent être positifs ou négatifs selon le but de la machine thermique considérée, mais on a forcément sur un cycle :

$$W + Q_c + Q_f = \Delta U + \Delta E_{macro} = 0$$



### 4. Cas d'un moteur :

Dans ce cas la machine fournit un travail à l'extérieur donc  $W < 0$ , reçoit un transfert positif de la source chaude (carburant) donc  $Q_c > 0$  et fournit un transfert thermique positif à l'extérieur donc  $Q_f < 0$ .

On définit alors le rendement du moteur par l'expression

$$\eta = \frac{\text{travail fourni}}{\text{chaleur recue de la source chaude}} = \frac{-W}{Q_c}$$

Comme le second principe s'écrit  $\frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_{cf}} \geq 0$

$\eta = \frac{Q_c + Q_f}{Q_c} \leq 1 - \frac{T_f}{T_c}$  ce résultat est connu sous le nom de théorème de Carnot. Un moteur à un rendement maximal qui dépend des températures des sources. Plus le cycle est irréversible, moins le rendement est bon.

#### **5. Cas d'un réfrigérateur (ou d'un climatiseur) :**

Dans ce cas, on fournit un travail  $W > 0$  à la machine thermique, qui reçoit alors un transfert thermique  $Q_f > 0$  de la source froide (l'intérieur du frigo) et fournit un transfert thermique positif à l'extérieur (donc  $Q_c < 0$  : le frigo réchauffe la cuisine).

On définit alors le coefficient de performance  $Cop = \frac{\text{transfert thermique intéressant}}{\text{énergie fournie au système}}$

$$Cop = \frac{Q_f}{W} \leq \frac{T_f}{T_c - T_f}$$

#### **6. Cas d'une pompe à chaleur :**

Une pompe à chaleur fonctionne exactement comme un réfrigérateur, la seule différence est la suivante : le but d'un frigo est de refroidir la source froide (et le fait de réchauffer la source chaude n'est qu'une conséquence inévitable) alors que le but d'une pompe à chaleur est de réchauffer la source chaude (et le fait de refroidir la source froide n'est qu'une conséquence inévitable).

Le CoP a donc la même définition mais le transfert thermique intéressant n'est plus le même, on a

$$\text{donc } Cop = \frac{-Q_c}{W} \leq \frac{T_c}{T_c - T_f}$$