

Deuxième principe de la thermodynamique



Niveau : CPGE/L1

Prérequis : Premier principe, transformations thermodynamiques

Introduction

Le premier principe de la thermodynamique est un principe de conservation de l'énergie. Il permet de quantifier les échanges d'énergie. Si on envisage une transformation d'un état initial à un état final, rien n'exclut la transformation de l'état final vers l'état initial. Or, si on s'intéresse à des transformations naturelles (c'est-à-dire des transformations réellement observées) on se rend compte qu'elles se font dans un sens bien déterminé (ex : contact entre deux corps de température différente). C'est là qu'intervient le deuxième principe de la thermodynamique, qui est un principe d'évolution, qui interdit certaines transformations.

I Deuxième principe : entropie

1) Causes d'irréversibilité

La modification d'une condition extérieure entraîne l'évolution du système d'un état initial vers l'état final. L'irréversibilité n'est pas l'impossibilité de revenir à l'état initial depuis l'état final mais l'impossibilité de le faire sans changer fortement les conditions extérieures. Les transformations réelles sont toujours irréversibles. Les principales causes d'irréversibilité sont :

- Les frottements, ou plus généralement les phénomènes dissipatifs (mécaniques, effet Joule)

- La non-uniformité des grandeurs intensives (température, pression, concentration de particules...) qui donnent lieu à des phénomènes de diffusion
- Les réactions chimiques

On peut modéliser une transformation par une transformation réversible si elle est infiniment lente (c'est-à-dire quasi-statique) et en outre renversible (c'est-à-dire repassant par les mêmes états d'équilibre mais en sens opposé). Une transformation non quasi-statique est nécessairement irréversible, alors qu'une transformation réversible est nécessairement quasi-statique.

2) Deuxième principe de la thermodynamique

Pour un système thermodynamique (Σ) donné, il existe une fonction d'état S appelée entropie ($J.K^{-1}$)

L'entropie possède les propriétés suivantes:

- * S est extensive (si $\Sigma = \Sigma_1 + \Sigma_2$, alors $S_\Sigma = S_{\Sigma_1} + S_{\Sigma_2}$)
- * lors d'une évolution adiabatique d'un système fermé, c'est-à-dire pour un système isolé, S augmente, soit $\Delta S \geq 0$
- * lors d'une évolution quelconque d'un système fermé, on peut décomposer ΔS en $\Delta S = S_{ech} + S_{créé}$. Dans cette décomposition, S_{ech} provient de transferts thermiques (entropie d'échange) et $S_{créé}$ est un terme de création d'entropie qui est toujours positif ou nul:
 - $S_{créé} = 0$ pour une transformation réversible
 - $S_{créé} > 0$ pour une transformation irréversible

L'expression de S_{ech} est:

$$S_{ech} = \int \frac{\delta Q}{T_{surface}}$$

où $T_{surface}$ est la température de la surface extérieure du système soumise par le transfert thermique, et δQ est le transfert thermique élémentaire reçu par le système (à travers une surface donnée).

Lorsque la température de la surface extérieure du système est uniforme, on a:

$$S_{ech} = \frac{Q}{T_{surface}}$$

Si le système est en contact thermique avec plusieurs thermostats de température T_i et échangeant avec eux les transferts thermiques Q_i , l'entropie échangée s'écrit alors:

$$S_{ech} = \sum_i \frac{Q_i}{T_i}$$

Remarque: ΔS ne dépend que de l'état initial et de l'état final, alors que S_{ech} et $S_{\text{créé}}$ dépendent du chemin suivi entre l'état initial et l'état final, la relation Δ marque cette différence.

Conséquence: +) Cas du système isolé:

Pour un système isolé, $Q=0$, donc $S_{\text{ech}}=0$. Alors, $\Delta S = S_{\text{créé}} \geq 0$

L'entropie S d'un système isolé ne peut qu'augmenter au cours de la transformation. L'état d'équilibre d'un système isolé est donc celui où son entropie est maximale.

+1) Cas d'une transformation adiabatique et réversible: $Q=0$ donc $S_{\text{ech}}=0$, et la transformation est réversible donc $S_{\text{créé}}=0$, par conséquent $\Delta S=0$. Une transformation adiabatique réversible est isentropique.

II Entropie du gaz parfait

1) Expression

On considère un système constitué de n moles de gaz parfait, de coefficient de Laplace γ . Le système est déterminé par les variables p , V et T , reliées par l'équation d'état. On définit T_0 , p_0 et V_0 un état de référence du système vérifiant: $p_0 V_0 = nRT_0$, et pour lequel l'entropie du système vaut S_0 . On peut alors définir l'entropie du système et en utilisant différents couples de variables:

*1) en variables (T, p) :

$$S(T, p) = \frac{nR\gamma}{\gamma-1} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - nR \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) + S_0$$

+1) en variables (T, V) :

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

+1) en variables (p, V) :

$$S(p, V) = \frac{nR}{\gamma-1} \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) + \frac{nR\gamma}{\gamma-1} \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) + S_0$$

En pratique, on nous donne $\Delta S = S_f - S_i$. Par exemple, si l'état initial est caractérisé par (T_i, V_i) et l'état final par (T_f, V_f) , on a:

$$\Delta S = S_f - S_i$$

$$= \left[\frac{mR}{\gamma-1} \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) + mR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) + S_0 \right] - \left[\frac{mR}{\gamma-1} \ln\left(\frac{T_i}{T_i}\right) + mR \ln\left(\frac{V_i}{V_i}\right) + S_0 \right]$$

$$= \frac{mR}{\gamma-1} \left(\ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) - \ln\left(\frac{T_i}{T_i}\right) \right) + mR \left(\ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) - \ln\left(\frac{V_i}{V_i}\right) \right) + S_f - S_i$$

$$= \frac{mR}{\gamma-1} \ln\left(\frac{T_f}{T_i} \times \frac{T_i}{T_i}\right) + mR \ln\left(\frac{V_f}{V_i} \times \frac{V_i}{V_i}\right)$$

$$\Delta S = \frac{mR}{\gamma-1} \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) + mR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

2) Loi de Laplace

La loi de Laplace est une relation vérifiée par les variables d'état du gaz parfait au cours d'une transformation adiabatique réversible, c'est-à-dire réversible.

On considère que le système gaz parfait précède à l'état initial P_i, V_i, T_i .

Comme la transformation est réversible, le système est à chaque instant dans un état d'équilibre. Donc on peut définir la fonction intégrale à tout instant, telle que $S = S_i$.

$$\Rightarrow \frac{mR}{\gamma-1} \ln\left(\frac{T}{T_i}\right) + \frac{mR}{\gamma-1} \ln\left(\frac{V}{V_i}\right) + S_0 = \frac{mR}{\gamma-1} \ln\left(\frac{T_i}{T_i}\right) + \frac{mR}{\gamma-1} \ln\left(\frac{V_i}{V_i}\right) + S_0$$

$$\Leftrightarrow \ln\left(\frac{T}{T_i}\right) + \gamma \ln\left(\frac{V}{V_i}\right) = \ln\left(\frac{T_i}{T_i}\right) + \gamma \ln\left(\frac{V_i}{V_i}\right)$$

$$\Leftrightarrow \ln\left(\frac{T V^\gamma}{T_i V_i^\gamma}\right) = \ln\left(\frac{T_i V_i^\gamma}{T_i V_i^\gamma}\right), \text{ avec } \frac{T V^\gamma}{T_i V_i^\gamma} = \frac{P_i V_i^\gamma}{P V^\gamma}$$

On écrit donc la loi de Laplace : $pV^\gamma = p_i V_i^\gamma$ ou encore $pV^\gamma = cte$

On peut utiliser la loi des gaz parfaits pour exprimer la loi de Laplace avec différents couples de variables :

$$p = \frac{nRT}{V} \Rightarrow \frac{nRT}{V} \times V^\gamma = \frac{nRT_i}{V_i} \times V_i^\gamma$$

Ainsi $TV^{\gamma-1} = T_i V_i^{\gamma-1}$ ou encore $TV^{\gamma-1} = cte'$

$$V = \frac{nRT}{p} \Rightarrow p \left(\frac{nRT}{p} \right)^\gamma = p_i \left(\frac{nRT_i}{p_i} \right)^\gamma$$

$$\Leftrightarrow \frac{p^{1-\gamma} n^\gamma R^\gamma T^\gamma}{p^\gamma} = \frac{p_i^{1-\gamma} n^\gamma R^\gamma T_i^\gamma}{p_i^\gamma}$$

Ainsi $\frac{p^{1-\gamma}}{p} \times T^\gamma = \frac{p_i^{1-\gamma}}{p_i} \times T_i^\gamma$ ou encore $\frac{T^\gamma}{p} = cte''$

Ces lois de Laplace peuvent permettre de déterminer l'état final d'un système.

Dans le diagramme de Clapeyron, on peut représenter une adiabatique réversible d'équation $pV^\gamma = cte$, qui est représentée par une hyperbole ($p = \frac{cte}{V^\gamma}$).
Un isotherme a pour équation $pV = cte (= nRT)$, qui est aussi représentée par une hyperbole.

On peut donc comparer les 2 évolutions dans le diagramme de Clapeyron :

1) isotherme : $pV = cte = p_i \times V_i$, on calcule la pente au point de coordonnées (p_i, V_i)

$$p = \frac{p_i V_i}{V}, \text{ donc } \frac{dp}{dV} \Big|_{\text{isotherme}} = \frac{d}{dV} \left(\frac{p_i V_i}{V} \right) \Big|_{V_i} = p_i V_i \times \frac{d}{dV} \left(\frac{1}{V} \right) \Big|_{V_i} = p_i V_i \times \left(-\frac{1}{V_i^2} \right)$$

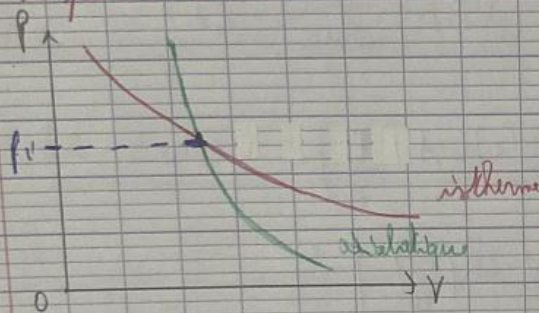
$$= -\frac{p_i}{V_i} \text{ (pente négative)}$$

*1) adiabatique réversible: $pV^\gamma = p_i V_i^\gamma$, on calcule la pente au même point.
 $p = \frac{p_i V_i^\gamma}{V^\gamma}$, d'où $\left(\frac{dp}{dV}\right)_{\text{adib. rev.}} = \frac{d}{dV} \left(\frac{p_i V_i^\gamma}{V^\gamma} \right) = p_i V_i^\gamma \times \frac{d(V^{-\gamma})}{dV} \Big|_{V_i}$

$$= p_i V_i^\gamma \times (-\gamma \times V_i^{-\gamma-1}) = -\gamma \times p_i \times V_i^{-\gamma} = -\gamma \times \frac{p_i}{V_i} = -\gamma \times \left(\frac{p_i}{V_i} \right)$$

$\left(\frac{dp}{dV}\right)_{\text{adib. rev.}} = \gamma \times \left(\frac{dp}{dV}\right)_{\text{isotherme}}$

On, pour un gaz parfait, $\gamma > 1$. Ainsi, au même point, la pente de l'adiabatique réversible (réversible ou quasi-statique) est toujours plus élevée que la pente de l'isotherme en valeur absolue.



3) Boîte d'entropie: mise en contact avec un thermostat

On soumet un gaz parfait de coefficient de Laplace γ de température initiale T_i dans un récipient indéformable aux parois diathermes mis en contact avec un thermostat de température T_0 .

La température finale correspond à l'équilibre thermique, donc $T_f = T_0$. On peut donc écrire la variation d'entropie du système: $\Delta S = \frac{mk}{\gamma-1} \ln\left(\frac{T_0}{T_i}\right) + mk \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$

Les parois du système étant indéformables, la transformation est isochore, donc $V_f = V_i$,
 ainsi: $\Delta S = \frac{mk}{\gamma-1} \ln\left(\frac{T_0}{T_i}\right)$ (car $\ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) = \ln 1 = 0$)

Pour exprimer l'énergie échangée, on doit évaluer les transferts thermiques: $Q = \Delta U - W$ (1^{er} principe)
 Le système est un gaz parfait, donc d'après la 1^{re} loi de Joule,

$$\Delta U = C_V \Delta T = \frac{mk}{\gamma-1} (T_f - T_i)$$

$$\Delta U = \frac{mk}{\gamma-1} (T_0 - T_i)$$

La transformation étant isochore, on a immédiatement : $W = - \int p dV = 0$

On en déduit alors : $Q = \frac{mk}{\gamma-1} (T_0 - T_i)$

La température de surface extérieure étant la température du thermostat T_0 , on en déduit l'entropie échangée : $S_{ech} = \frac{Q}{T_0} = \frac{mk}{T_0(\gamma-1)} (T_0 - T_i) = \boxed{\frac{mk}{\gamma-1} \left(1 - \frac{T_i}{T_0}\right)}$

En appliquant le 2^e principe de la thermodynamique au gaz parfait, on obtient :

$$\Delta S = S_{ech} + S_{créé}, \text{ soit}$$

$$S_{créé} = \Delta S - S_{ech}$$

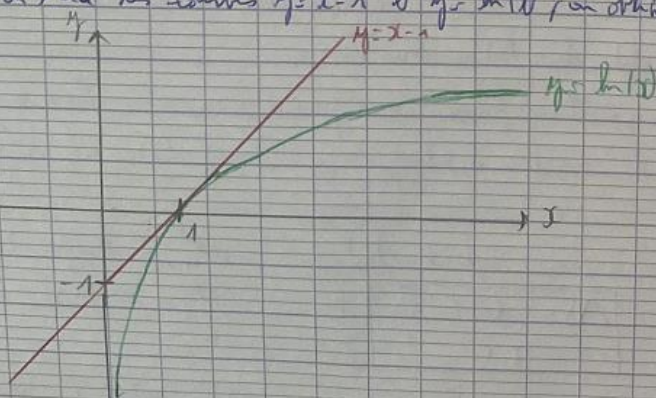
$$= \frac{mk}{\gamma-1} \ln\left(\frac{T_0}{T_i}\right) - \frac{mk}{\gamma-1} \left(1 - \frac{T_i}{T_0}\right)$$

$$S_{créé} = \frac{mk}{\gamma-1} \left(\ln\left(\frac{T_0}{T_i}\right) - 1 + \frac{T_i}{T_0} \right)$$

$$\boxed{S_{créé} = \frac{mk}{\gamma-1} \left(\frac{T_i}{T_0} - 1 - \ln\left(\frac{T_i}{T_0}\right) \right)}$$

En posant $x = \frac{T_i}{T_0}$, on obtient : $S_{créé} = \frac{mk}{\gamma-1} (x - 1 - \ln(x))$

Si on trace les courbes $y = x - 1$ et $y = \ln(x)$, on obtient :



On constate que, quelque soit $x > 0$, on a $x - 1 \geq \ln(x)$, donc $S_{créé} \geq 0$, ce qui est évident. Si $T_i \neq T_0$, on a $S_{créé} > 0$, donc la transformation est irréversible. L'irréversibilité est due au déséquilibre thermique entre le système et le thermostat.

III Entropie d'une phase condensée

1) Expression

On considère un système composé d'une phase condensée de capacité thermique C . Dans ce cas, on peut supposer que l'entropie ne dépend que de la température car le système a un volume constant. Si on appelle S_0 l'entropie du système dans l'état de référence de température T_0 , on peut écrire l'entropie du système à la température T : $S = C \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + S_0$

Ainsi, entre un état initial et un état final, $\Delta S = C \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right)$

2) Bilan d'entropie: contact thermique entre deux solides

On reprend l'exemple du chapitre précédent, 2 solides Σ_1 et Σ_2 , de même capacité thermique C constante, les températures différentes T_1 et T_2 , sont mis en contact thermique.

Le système global Σ , constitué de Σ_1 et Σ_2 , isolé de l'extérieur par une paroi rigide adiabatique. On a déjà déterminé la température finale: $T_f = \frac{T_1 + T_2}{2}$

On effectue un bilan d'entropie au système global Σ :

*) Le système est isolé, donc $Q_r = 0$, donc $S_{éch} = 0$

*) Pour calculer la variation d'entropie de Σ , on utilise l'expression de S :

$$\begin{aligned} \Delta S_{\Sigma} &= \Delta S_{\Sigma_1} + \Delta S_{\Sigma_2} \\ &= C \ln \left(\frac{T_f}{T_1} \right) + C \ln \left(\frac{T_f}{T_2} \right) \\ &= C \ln \left(\frac{T_f^2}{T_1 \times T_2} \right) = C \ln \left(\frac{(T_1 + T_2)^2}{4 T_1 T_2} \right) \end{aligned}$$

*) par application du 2^e principe de la thermodynamique à Σ , on obtient l'entropie créée: $S_{créé} = \Delta S_{\Sigma} - S_{éch}$

$$S_{créé} = \Delta S_{\Sigma} = C \ln \left(\frac{(T_1 + T_2)^2}{4 T_1 T_2} \right)$$

L'entropie créée est nulle seulement si $T_1 = T_2$, sinon la transformation est irréversible à cause de l'hétérogénéité du système (température non uniforme).

IV Entropie d'un système diphasé

1) Utilisation de tables thermodynamiques

On considère un système constitué par un corps pur dans 2 phases différentes notées 1 et 2 (1 et 2 représentent l'état solide, liquide ou gaz), de masse m et la température T , et de la fraction massique x_2 la phase 2.

Dans les tables thermodynamiques, on relève les entropies massiques s_1 et s_2 (en $\text{J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$) des différentes phases d'un même corps pur à une température donnée. En utilisant l'extensivité de l'entropie :

$$S = S_1 + S_2 = m_1 s_1 + m_2 s_2$$

D'après la définition du titre d'une phase : $m_2 = x_2 \times m$ et $m_1 = x_1 \times m = (1 - x_2) \times m$
Ainsi : $S = m \times [(1 - x_2) s_1 + x_2 s_2]$

On définit alors l'entropie massique de changement d'état $\Delta_{1 \rightarrow 2} s$, la variation d'entropie au cours du changement d'état de l'état 1 à l'état 2 pour 1 kg de corps pur :

$$\Delta_{1 \rightarrow 2} s = s_2 - s_1, \text{ en } \text{J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$$

De la même façon, on a l'entropie molaire de changement d'état :

$$\Delta S_{m,1 \rightarrow 2} = S_{m,2} - S_{m,1} \text{ en } \text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

Les entropies molaires de changement d'état ne dépendent que de la température, car lorsque les 2 phases coexistent, la pression est imposée par la température.

On obtient alors une nouvelle expression de l'entropie du système diphasé :

$$\begin{aligned} S &= m [(1 - x_2) s_1 + x_2 s_2] \\ &= m [(1 - x_2) s_1 + x_2 (\Delta_{1 \rightarrow 2} s + s_1)] \\ &= m [s_1 - x_2 s_1 + x_2 \Delta_{1 \rightarrow 2} s + x_2 s_1] \end{aligned}$$

$$S = m [s_1 + x_2 \Delta_{1 \rightarrow 2} s]$$

2) Variation d'entropie due à un changement d'état

On considère la transformation d'un échantillon de corps pur sous 2 phases de masse totale m , passant d'un état d'équilibre initial (T_0, p_0, x_{2i}) à un état final (T_0, p_0, x_{2f}) . p_0 est donc la pression d'équilibre entre les 2 phases à la température T_0 .

$$\text{Entropie initiale : } S_i = m(s_1 + x_{2i} \Delta_{1 \rightarrow 2})$$

$$\text{Entropie finale : } S_f = m(s_1 + x_{2f} \Delta_{1 \rightarrow 2})$$

On en déduit la variation d'entropie :

$$\Delta S = S_f - S_i = m(s_f - s_i)$$

$$\Rightarrow \Delta S = m(x_{2f} - x_{2i}) \Delta_{1 \rightarrow 2}$$

3) Lien entre entropie et enthalpie de changement d'état

Si on réalise la transformation en mettant en contact le système avec un milieu extérieur de même température T_0 et de même pression p_0 que lui, la transformation est réversible, puisqu'il y a équilibre thermodynamique, donc $S_{\text{créé}} = 0$.

Le 2^e principe permet d'écrire $\Delta S = S_{\text{éch}} + S_{\text{créé}}$

$$\Rightarrow S_{\text{éch}} = \frac{Q}{T_0}$$

La transformation étant isobare ($p = p_0$), le transfert thermique reçu par le système s'écrit :

$$Q_p = \Delta H = m(x_{2f} - x_{2i}) \Delta_{1 \rightarrow 2}$$

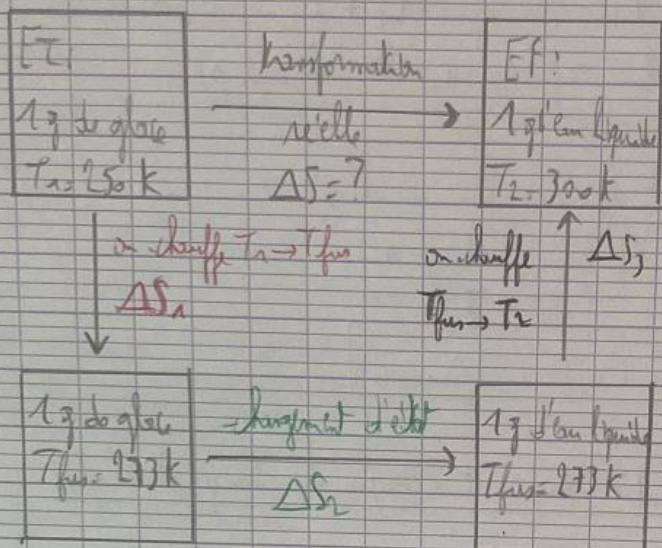
$$\text{On obtient la variation d'entropie : } \Delta S = \frac{Q}{T_0} = \frac{\Delta H}{T_0} = \frac{m(x_{2f} - x_{2i}) \Delta_{1 \rightarrow 2}}{T_0}$$

En identification entre les 2 expressions de ΔS , on trouve :

$$\Delta_{1 \rightarrow 2} = \frac{\Delta_{1 \rightarrow 2} h}{T_{\text{changement d'état}}}$$

1). Applikation

"1 g de glace à la température $T_1 = 250 \text{ K}$, sous pression extérieure constante égale à l'atm, est transformé en eau liquide à la température $T_2 = 300 \text{ K}$. Quelle est la variation d'entropie?"



pour calculer ΔS entre l'état initial et l'état final, comme S est une fonction d'état, on va chercher 3 transformations successives entre l'état initial et l'état final, et on aura $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$

- ① Transformation qui amène 1g de glace de la température T_1 à la température T_{fus} .
 - ② Transformation correspondant au changement d'état d'1g d'eau solide à 1g d'eau liquide à T_{fus} .
 - ③ Transformation qui amène 1g d'eau liquide de T_{fus} à T_2
- Calcul des variations d'entropie:

① La glace est une phase condensée, donc $\Delta S_1 = m_{\text{glace}} \times h \left(\frac{T_{\text{fus}}}{T_1} \right)$
 ② on connaît par calcul l'entropie de changement d'état:

$$\Delta S_{\text{fus}} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H}{T_{\text{fus}}}$$

Q se déduit, puisque pendant le changement d'état, toute la glace est transformée en eau liquide, que: $\Delta S_2 = m(x_{\text{liq},1} - x_{\text{liq},0}) \times \Delta f_{\text{us}}$

$$\Delta S_2 = 1 \times m \times \Delta f_{us} = \Delta f_{us} S = \frac{\Delta f_{us} H}{T_{fus}}$$

Ainsi $\Delta S_2 = \frac{\Delta f_{us} H}{T_{fus}}$, on trouve, avec la notation chaleur latente :

$$\Delta S_2 = \frac{m L_{fus}}{T_{fus}}$$

③ l'eau liquide étant une phase condensée, on trouve :

$$\Delta S_3 = m c_{lp} \times \ln \left(\frac{T_2}{T_{fus}} \right)$$

$$\text{Ainsi } \Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$$

Conclusion

La connaissance des deux principes de la thermodynamique permet l'étude des machines thermiques, typiquement la pompe à chaleur ou la machine frigorifique. L'origine du 2^e principe de la thermodynamique remonte à 1824 et est due au physicien français Sadi Carnot. C'est lui qui fut le premier à établir que l'efficacité thermodynamique d'une machine thermique dépendait de la différence de température entre la source chaude et la source froide.