

UE22 – Thermodynamique

Vincent Le Chenadec

2020 – 2021 (2S)

Le second principe de la thermodynamique

Exemples de calculs de variation d'entropie

Le second principe de la thermodynamique

Nécessité d'un second principe

Insuffisances du premier principe

Le premier principe implique la conservation de l'énergie.

Voyons pourquoi il ne suffit pas pour décrire le monde réel.

1. Si l'on plonge un morceau de métal chaud dans de l'eau froide, il va se refroidir tandis que l'eau va se réchauffer jusqu'à l'obtention d'un état d'équilibre pour le système (métal + eau). On ne verra jamais le morceau de métal se réchauffer spontanément en puisant de la chaleur dans l'eau, même si ce n'est pas contraire au premier principe.
2. La diffusion d'une goutte d'encre dans un verre d'eau est un phénomène connu. La transformation inverse correspondant à la séparation spontanée de l'encre et de l'eau n'est jamais observée.

Liens avec une irréversibilité microscopique

On vient de voir des exemples de transformations où **l'inversion du sens du temps ne peut se produire**.

La transformation qui consisterait à inverser le sens du temps lors d'un processus irréversible ne se produit jamais.

Or le premier principe n'explique pas pourquoi les transformations irréversibles se produisent toujours dans un sens déterminé.

Il existe trois principales causes d'irréversibilité.

1. La non uniformité des grandeurs intensives dans le système.

- Si la densité volumique est différente en deux points de l'espace, on observe en l'absence de forces extérieures une diffusion des particules qui tend à uniformiser la densité.
- Un transfert thermique irréversible spontané a lieu des zones chaudes vers les zones froides en cas de déséquilibre thermique.
- Un transfert mécanique irréversible spontané a lieu des zones de haute pression vers les zones de basse pression en cas de déséquilibre mécanique.

2. Les forces de frottement dont le travail se transforme en chaleur. Il faut toutefois remarquer que ces effets peuvent être rendus aussi faibles que souhaité en “ralentissant” l’écoulement du temps car ils s’annulent avec la vitesse.
3. Les réactions chimiques.

À chaque fois, la raison de l'irréversibilité est d'origine moléculaire.

Pour décrire complètement un système, il est donc nécessaire d'ajouter aux variables macroscopiques telles que p , V , $n \dots$ une information supplémentaire liée à la structure même de la matière.

C'est ce que fait le second principe avec la notion d'**entropie**.

On doit cet apport fondamental à la thermodynamique à *Boltzmann*.

Énoncé

On considère un *système fermé* du reste de l'univers.

Il existe alors une fonction d'état S extensive appelée *entropie*, telle que sa variation entre deux instants t_1 et t_2 s'écrive :

$$\Delta S = S^r + S^c$$

avec

$$S^r = \int_{t_1}^{t_2} \frac{\delta Q}{T}$$

et $S^c \geq 0$.

On appelle :

- S^r l'*entropie reçue* ou *échangée*,
- S^c l'*entropie créée* ou *produite*.

L'unité de l'entropie est le $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$.

Pour une transformation infinitésimale, on notera

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + \delta S^c.$$

Remarques :

- Le terme d'échange S^r est directement relié à la *chaleur reçue*, et *n'a pas de signe particulier*.
- Les causes d'irréversibilité énoncées précédemment correspondent au terme S^c de création d'entropie.
- La différence entre *adiabatique* et *isentropique* apparaît clairement :

- *adiabatique* signifie $\delta Q = 0$ soit

$$dS = \delta S^c > 0$$

- *isentropique* signifie *adiabatique réversible* soit

$$dS = 0$$

Exemples

Entropie pour un système isolé

Pour un système isolé on aura $\delta Q = 0$ donc $\delta S^r = 0$ à tout instant.

Le second principe s'énoncera donc

$$\Delta S = S^c \geq 0.$$

Lorsqu'un système isolé subit des transformations irréversibles, son entropie augmente. Le système est en *équilibre* lorsque le maximum de l'entropie est atteint.

Une conséquence importante de ceci est que toute évolution spontanée à partir de l'état d'entropie maximale est impossible car elle correspondrait à S^c négatif.

Entropie pour un système dans un état stationnaire

Lorsque le système est en régime stationnaire, son entropie est constante :

$$S^r + S^c = 0.$$

Il y a compensation exacte entre l'entropie reçue et l'entropie créée. L'entropie créée correspondant au terme $S^c \geq 0$ est compensée par un entropie d'échange (cédée car $S^r < 0$).

On dira qu'un système est en *équilibre thermodynamique* lorsqu'il est *stationnaire* en l'absence d'échange avec le milieu extérieur, ce qui implique qu'il n'y a pas de création d'entropie ($S^c = S^r = 0$).

Principe d'entropie maximale

La valeur à l'équilibre d'un paramètre définissant l'état du système sans contrainte est telle qu'elle maximise l'entropie du système pour une valeur constante de l'énergie.

Transformation réversible

Dans une transformation réversible, le sens de l'écoulement du temps n'a aucune influence, $\delta S^c = 0$ et le système est à chaque instant en équilibre interne, donc :

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}.$$

Pour calculer la variation d'entropie pour une transformation allant d'un état initial vers un état final, il suffit donc de calculer :

$$\Delta S = S_f - S_i = S^r = \int_{\text{E.I.}}^{\text{E.F.}} \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$$

à condition d'utiliser une voie réversible pour aller de l'état initial à l'état final.

Les évolutions réversibles sont extrêmement importantes même si elles représentent un cas limite car elles permettent la détermination des variations d'énergie interne et d'entropie sur des transformations réelles, donc irréversibles.

Comme ce sont des fonctions d'état, on peut faire les calculs le long d'un chemin réversible (réel ou imaginaire) allant du même état initial au même état final.

Énoncés “historiques” du second principe

L'énoncé du second principe présenté plus tôt est dû à Prigogine (ca. 1950).

Il existe trois autres énoncés, tous équivalents à celui de Prigogine.

1. Carnot (1824) : *L'efficacité d'un moteur ditherme cyclique est inférieure à l'efficacité maximale d'un moteur ditherme cyclique réversible. Cette efficacité maximale ne dépend que de la température des deux sources.*

2. Clausius (1850) : *Il n'existe pas de processus dont le seul effet serait de faire passer de la chaleur d'une source froide à une source chaude.*

On considère un système isolé constitué de deux sous-systèmes à des températures respectives $T_C > T_F$, pouvant échanger de la chaleur.

Les bilans d'énergie et d'entropie entre deux instants s'écrivent :

$$\begin{aligned}dU &= \delta Q_F + \delta Q_C = 0, \\dS &= \frac{\delta Q_C}{T_C} + \frac{\delta Q_F}{T_F} = \delta S^c > 0\end{aligned}$$

d'où finalement

$$\delta Q_F \left(\frac{1}{T_F} - \frac{1}{T_C} \right) \geq 0.$$

Comme $T_C > T_F$ on en déduit que $\delta Q_F = -\delta Q_C > 0$, c'est à dire que le corps chaud doit céder de la chaleur au corps froid.

3. Kelvin (1852) : *Un système en contact avec une seule source thermique ne peut, au cours d'un cycle, que recevoir du travail et fournir de la chaleur.*

En notant T_s la température de la source de chaleur, les bilans d'énergie et d'entropie s'écrivent sur un cycle

$$\Delta U = W + Q = 0$$

$$\Delta S = \frac{Q}{T_s} + S^c = 0$$

avec $S^c \geq 0$.

Puisque $T_s > 0$, on en déduit que $Q < 0$ et $W > 0$.

Étude de la température thermodynamique

On considère deux sous-systèmes A et B contact thermique et de volumes constants.

Le système $A \cup B$ est isolé, et son énergie interne $U = U_A + U_B$ reste constante.

On laisse U_A évoluer librement. Pour une variation élémentaire $dU_A = \delta Q_A$, la variation d'entropie associée est

$$dS_A = \frac{dU_A}{T_A}.$$

De même,

$$dS_B = \frac{dU_B}{T_B} = -\frac{dU_A}{T_B}$$

car $dU = 0 = dU_A + dU_B$.

On en déduit donc la variation dS d'entropie :

$$dS = dS_A + dS_B = \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) dU_A.$$

Si le système est à l'équilibre, l'entropie est maximale, donc $dS = 0$
soit encore

$$T_A = T_B.$$

À l'équilibre thermodynamique, les températures des deux corps sont égales.

Diagrammes entropiques

Par analogie avec le travail mécanique W des forces de pression dans le diagramme de Clapeyron, le diagramme entropique permet de faire une mesure graphique du transfert thermique Q .

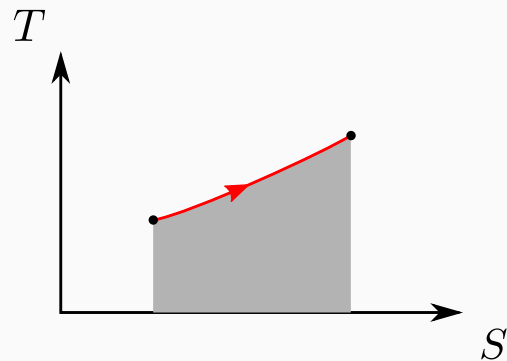


Figure 1:
Transformation
ouverte

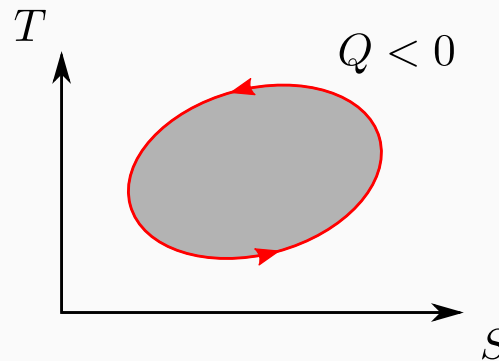


Figure 2: Cycle
récepteur

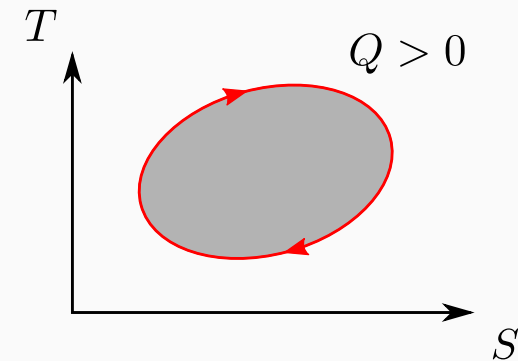


Figure 3: Cycle
moteur

$$\delta Q = T dS$$

Identité thermodynamique

Transformation réversible

L'évolution d'un système est réversible si sa production d'entropie est nulle, c'est à dire si son évolution représente une suite continue d'états d'équilibre thermodynamique.

Le bilan entropique s'écrira :

$$\delta S^c = 0 = dS - \frac{\delta Q}{T}$$

soit encore

$$\delta Q = TdS.$$

De cette relation on déduit l'*identité thermodynamique*

$$dU = TdS - pdV.$$

$$dU = TdS - pdV$$

Cette relation est en fait valable pour toute transformation infinitésimale, réversible ou non puisqu'elle ne fait apparaître que des variables d'état ou leurs dérivées.

La seule contrainte à satisfaire est que les concepts de pression et de température aient un sens, ce qui est réalisé dès que les conditions de l'équilibre local sont réunies.

Toutefois l'identification

- de δQ à TdS
- de δW à $-pdV$

ne peut se faire que pour une transformation réversible.

$$dU = TdS - pdV$$

On déduit de l'identité thermodynamique que

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V$$

$$p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S$$

On peut également écrire

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV$$

On en déduit

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V$$

$$\frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U$$

Exemples de calculs de variation d'entropie

Transformations réversibles

Transformation adiabatique réversible

Pour une transformation *adiabatique*, on a $\delta Q = 0$.

Si de plus cette transformation est *réversible*, $\delta S^c = 0$ et on a :

$$dS = 0.$$

On dit alors que la transformation adiabatique réversible est *isentropique*.

Transformation faisant intervenir un thermostat

Un *thermostat* est un système qui sera toujours en équilibre interne à une température constante T_0 .

Pour un tel système, toute transformation sera toujours *réversible* et donc sa variation d'entropie ΔS_0 ne sera dûe qu'aux échanges :

$$\Delta S_0 = \frac{Q_0}{T_0}$$

en appelant Q_0 la chaleur reçue par le thermostat au cours de la transformation.

Transformation d'un gaz parfait

Pour calculer la variation d'entropie d'un gaz parfait entre deux états au cours d'une *transformation réelle* (donc irréversible), il suffit d'imaginer une transformation réversible entre ces deux états.

L'entropie étant une fonction d'état, sa variation au cours d'une transformation *ne dépend que des états initial et final, et non du chemin suivi*.

On aura donc entre deux états infiniment proches

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU - \delta W}{T} = \frac{C_V dT + p dV}{T}$$

soit encore ($C_V = nc_V$ et $pV = nRT$)

$$dS = nc_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}.$$

En intégrant entre les états initial et final, on obtient

$$\Delta S = nc_V \ln \frac{T_f}{T_i} + nR \ln \frac{V_f}{V_i}.$$

En utilisant la loi des gaz parfaits et la relation de Mayer, on obtient

$$\Delta S = nc_p \ln \frac{T_f}{T_i} - nR \ln \frac{p_f}{p_i}$$

et

$$\Delta S = nc_V \ln \frac{p_f}{p_i} + nc_p \ln \frac{V_f}{V_i}.$$

Calculs d'entropie lors de phénomènes irréversibles

Méthode générale de calcul

On calcule l'entropie créée par la différence

$$S^c = \Delta S - S^r.$$

Comme l'entropie est une fonction d'état, sa variation ΔS entre les états initial et final ne dépend pas du chemin suivi.

On peut donc l'évaluer le long d'un chemin réversible (le plus commode pour les calculs), pourvu que les états initial et final soient les mêmes.

On peut également obtenir le sens d'une transformation par le calcul de S^c : on choisit arbitrairement un sens d'évolution et on calcule S^c . Si le résultat obtenu est négatif, cela signifie que le sens originel est le mauvais !

Entropie de mélange

On considère deux gaz parfaits diatomiques différents à la même température et occupant initialement deux compartiments (1 et 2) de même volume dans un réservoir isolé.

Les nombres de moles de gaz sont donc identiques.

L'expérience consiste à enlever la cloison et à atteindre le nouvel état d'équilibre.

Le premier principe s'écrit

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2$$

avec

$$\Delta U_1 = nc_V (T_f - T_i) = \Delta U_2.$$

On en déduit

$$T_f = T_i$$

et donc

$$\Delta U_1 = \Delta U_2 = 0.$$

Le bilan entropique s'écrit quand à lui

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = S^c \geq 0.$$

D'après l'une des relations établies précédemment pour les gaz parfaits :

$$\Delta S_1 = nR \ln \frac{V_f}{V_i} = nR \ln 2 = \Delta S_2.$$

D'où

$$\Delta S = S^c = 2nR \ln 2.$$

La variation d'entropie est bien positive, et correspond au caractère irréversible du mélange des deux gaz.

Réchauffement ou refroidissement d'une masse d'eau

On fait varier la température d'une masse m d'eau de T_i à T_f en mettant cette eau en contact thermique avec un réservoir à la température T_0 .

En imaginant un chemin réversible entre les états initial et final, on a (si on néglige la variation de volume) :

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T} = \int mc^{(m)} \frac{dT}{T} = mc^{(m)} \ln \frac{T_f}{T_i}.$$

L'entropie reçue par l'eau de la source qui fournit la chaleur à la température T_a vaut :

$$S^r = \int \frac{\delta Q}{T_0} = \frac{Q}{T_0} = \frac{mc^{(m)} (T_f - T_i)}{T_0}.$$

L'entropie créée S^c est donc :

$$S^c = \Delta S - S^r = mc^{(m)} \left(\ln \frac{T_f}{T_i} - \frac{T_f - T_i}{T_0} \right).$$

L'étude de la fonction

$$F: x \mapsto \ln x - x$$

avec $x = T/T_0$ montre que

$$S^c = mc^{(m)} (F(x_f) - F(x_i)) \geq 0.$$

F est en effet **croissante** lorsque $x \leq 1$, ce qui correspond au réchauffement

$$T_i \leq T_f \leq T_0$$

soit encore

$$x_i \leq x_f \leq 1$$

et donc $F(x_f) - F(x_i) \geq 0$.

L'entropie créée S^c est donc :

$$S^c = \Delta S - S^r = mc^{(m)} \left(\ln \frac{T_f}{T_i} - \frac{T_f - T_i}{T_0} \right).$$

L'étude de la fonction

$$F: x \mapsto \ln x - x$$

avec $x = T/T_0$ montre que

$$S^c = mc^{(m)} (F(x_f) - F(x_i)) \geq 0.$$

De plus F **décroissante** lorsque $x \geq 1$, ce qui correspond au refroidissement

$$T_0 \leq T_f \leq T_i$$

soit encore

$$1 \leq x_f \leq x_i$$

et donc $F(x_f) - F(x_i) \geq 0$ dans ce cas aussi.