

Chapitre 3 : Second principe et bilans d'entropie

LE COURS

A Second principe de la thermodynamique

A.1	Nécessité d'un second principe	1
A.2	Fonction entropie	2
A.3	Énoncé du second principe	3
A.4	Quantité d'entropie échangée	4

B Exemples d'application du second principe

B.1	Chauffage mécanique d'un fluide	5
B.2	Contact thermique entre deux systèmes	5
B.3	Détente de Joule et Gay-Lussac	5
B.4	Loi de Laplace	5

A Second principe de la thermodynamique

A.1 Nécessité d'un second principe

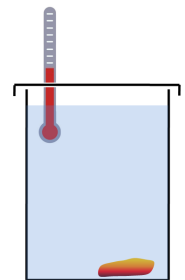
Étudions quelques expériences simples pour comprendre en quoi le 1er principe est insuffisant pour décrire l'évolution d'un système thermodynamique.

► Exemple 1 : contact thermique entre deux corps

On plonge un morceau de fer chaud dans l'eau froide d'un calorimètre de même température initiale que l'eau et de masse équivalente en eau μ (ainsi, tout se passe comme si nous avons introduit une masse $m_{eau} + \mu$ d'eau) : bien entendu, on observe un refroidissement du fer et un échauffement de l'eau et du calorimètre. Le 1er principe permet d'ailleurs de relier entre elles les variations de température de l'un et de l'autre (avec $W_{autres} = 0$ et $Q = 0$) :

$$\Delta H_{fer} + \Delta H_{eau+cal.} = W_{autres} + Q \Rightarrow m_{fer}c_{fer}\Delta T_{fer} + (m_{eau} + \mu)\Delta T_{eau} = 0$$

$$\Rightarrow m_{fer}c_{fer}\Delta T_{fer} = -(m_{eau} + \mu)\Delta T_{eau}$$



Ainsi, le 1er principe permet bien de comprendre que si le fer se refroidit ($\Delta T_{fer} < 0$), alors l'eau se réchauffe ($\Delta T_{eau} > 0$).

De plus, si on imagine que le fer et l'eau ont même température initiale, le 1er principe n'interdit pas qu'on puisse voir spontanément l'eau se refroidir ($\Delta T_{eau} < 0$) et perdre ainsi son énergie interne pour réchauffer le fer ($\Delta T_{fer} > 0$) tant que ΔT_{fer} et ΔT_{eau} vérifient la relation ci-dessus. Cette transformation inverse est pourtant absurde puisque la 1ère transformation envisagée était naturellement irréversible! (*mise en contact de deux corps de températures différentes*)

Par ailleurs, dans le cas où naturellement le fer se refroidit au contact de l'eau froide, le 1er principe n'indique par que ce refroidissement s'arrêtera lorsque les deux températures seront égales (*ou autrement dit, lorsqu'on aura atteint l'équilibre thermique entre les deux corps en contact*). Ainsi, une fois que $T_{eau} = T_{fer}$, le 1er principe n'interdit pas que le fer continue de se refroidir et l'eau de se réchauffer, ce qui est absurde également.

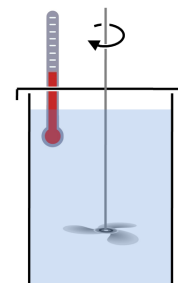
► Exemple 2 : échauffement par frottement mécanique

On met en rotation l'agitateur dans l'eau froide d'un calorimètre : l'eau s'échauffe sous l'effet du travail mécanique W_{meca} cédé par le milieu extérieur (*cet échauffement est notamment du aux forces de frottement au sein du fluide*). En effet, d'après le 1er principe appliqué à l'eau et au calorimètre (avec $Q = 0$ et $W_{autres} = W_{meca} > 0$) :

$$\Delta H_{eau} = W_{autres} + Q \Rightarrow (m_{eau} + \mu)c_{eau}\Delta T_{eau} = W_{meca}$$

Ainsi, comme $W_{meca} > 0$, alors $\Delta T_{eau} > 0$.

Mais le 1er principe n'interdit pas que l'eau se refroidisse spontanément d'elle-même ($\Delta T_{eau} < 0$) et ainsi le travail algébriquement reçu par l'eau W_{meca} serait négatif, autrement dit, l'eau céderait du travail positif à l'agitateur : cela signifierait que l'eau parviendrait spontanément à mettre en rotation l'agitateur simplement en se refroidissant. Bien entendu, c'est absurde !



► Conclusion

Le premier principe ne permet pas de rendre compte du sens d'évolution et donc du caractère irréversible ou réversible d'une transformation.

D'où, la nécessité d'un **principe d'évolution** permettant de caractériser le sens d'évolution spontané d'un système thermodynamique. Il s'agira du **second principe de la thermodynamique**.

A.2 Fonction entropie

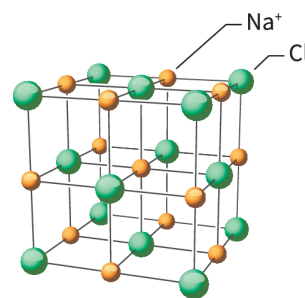
► Lien avec le désordre

Spontanément, les systèmes isolés tendent à se *désordonner*.

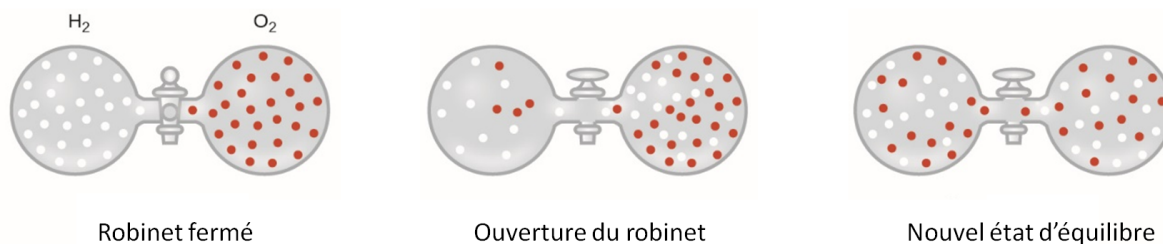
Exemples

Du sel de table est constitué d'ions Na^+ et Cl^- . À l'échelle microscopique, au sein de chaque grain de sel, ces ions sont bien agencés dans l'espace et forment ainsi une structure cristalline très ordonnée.

Lorsque le sel est plongé dans l'eau, les ions passent en solution aqueuse et doivent ainsi se soumettre à la nature très désordonnée d'un fluide. Un « retour en arrière » est impossible : sans une intervention extérieure (ne pouvant exister car rappelons que l'on parle de systèmes isolés), il est impossible de voir les ions se réorganiser spontanément suivant la structure cristalline du chlorure de sodium ci-contre.



Autre exemple, celui de la diffusion gazeuse :



La situation finale après ouverture du robinet est bien plus désordonnée qu'à l'état initial. Un retour spontané à l'état initial est complètement impossible si le système est isolé. (Si il n'est pas isolé, des opérations extérieures sur le système et nécessitant des transferts d'énergie avec celui-ci peuvent permettre de revenir à la situation initiale.)

En physique statistique et notamment grâce aux travaux de LUDWIG BOLTZMANN, l'entropie S d'un système permet de mesurer le désordre d'un système :

$$S = k_B \ln \Omega$$

où Ω représente le nombre d'états microscopiques (*micro-états*) représentatifs d'un même état macroscopique (*macro-état*).

Chaque micro-état correspond à une certaine façon de placer les particules dans le volume V du système et de leur distribuer l'énergie interne U . Ainsi, plus Ω est grand, plus le désordre du système, c'est-à-dire le manque d'information lors de la description à l'échelle microscopique du système, est grand et donc plus l'entropie est grande.

Qu'est-ce que l'entropie ?

L'entropie S d'un système est d'autant plus grande que le *désordre* du système est important.

On admet qu'il s'agit d'une **fonction d'état extensive**. Elle s'exprime en J.K^{-1}

Lors de l'évolution vers un nouvel état d'équilibre, l'entropie d'un système **isolé** ne peut qu'augmenter.

► Expression dans le cas d'une phase condensée

Pour une phase condensée incompressible et indilatable de capacité thermique C , l'entropie n'est fonction que de la température et s'écrit (expression admise et non-exigible) :

$$S(T) = S_0 + C \ln \left(\frac{T}{T_0} \right)$$

où $S_0 = S(T_0)$, T_0 étant une température de référence (a priori quelconque).

(R) S est ainsi une fonction croissante de T , ce qui paraît cohérent, car plus T augmente, plus l'agitation thermique est forte et donc le désordre également.

Entre deux états A et B : $\Delta S = S(T_B) - S(T_A) \Rightarrow \Delta S = C \ln \left(\frac{T_B}{T_A} \right)$

► Expression dans le cas d'un gaz parfait

Pour un gaz parfait de coefficient de Laplace γ et de quantité de matière n , l'entropie peut s'écrire comme une fonction de T et V (expression admise et non-exigible) :

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

où $S_0 = S(T_0, V_0)$, le couple (T_0, V_0) correspondant à un état de référence (a priori quelconque).

(R) S est ainsi une fonction croissante de T et V , ce qui paraît cohérent :
 — même argument que pour la phase condensée concernant la température ;
 — concernant le volume, plus le volume est grand, plus on manque d'information sur la position des particules au sein du système, donc plus le désordre est grand.

Entre deux états A et B : $\Delta S = S(T_B, V_B) - S(T_A, V_A) \Rightarrow \Delta S = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln \left(\frac{T_B}{T_A} \right) + nR \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right)$

A.3 Énoncé du second principe

2nd principe de la thermodynamique

La variation d'entropie d'un système fermé au cours d'une transformation s'écrit :

$$\Delta S = \mathcal{S}_e + \mathcal{S}_c \quad \text{où} \quad \mathcal{S}_c \underset{rev}{\geq} 0 \quad \text{avec nullité dans le cas réversible}$$

où la **quantité d'entropie échangée** \mathcal{S}_e est **algébriquement reçue** par le système, alors que \mathcal{S}_c représente un terme de **quantité d'entropie créée**.

(R) **ATTENTION** : \mathcal{S}_e et \mathcal{S}_c ne sont pas des entropies, mais ont la même dimension. On insistera bien sur les termes « quantités d'entropie échangée/créée ». Ce ne sont pas des fonctions d'état non plus. Leurs valeurs respectives dépendent du chemin suivi.

Pour une évolution infinitésimale, on écrira :

$$dS = \delta \mathcal{S}_e + \delta \mathcal{S}_c \quad \text{où} \quad \delta \mathcal{S}_c \underset{rev}{\geq} 0 \quad \text{avec nullité dans le cas réversible}$$

Pourquoi s'agit-il bien d'un «principe d'évolution» ?

Les seules transformations envisageables d'un système sont celles qui assureraient que $\mathcal{S}_c \underset{rev}{\geq} 0$.

Dans le cas contraire, il s'agirait de transformations en désaccord avec le second principe et donc irréalisables.

► Cas d'un système isolé

Pour un système isolé, le terme d'échange \mathcal{S}_e est nul puisque le système est isolé de l'extérieur (il n'échange rien avec l'extérieur). Ainsi, $\Delta S = \mathcal{S}_c \underset{rev}{\geq} 0$.

On retrouve bien l'idée que **l'entropie d'un système isolé ne peut qu'augmenter (ou rester constante)**.

(R) ATTENTION : pour un système quelconque (non isolé a priori), ΔS n'est pas forcément positif!! Notamment si le système reçoit plus d'entropie négative qu'il ne se crée d'entropie positive (câd si $\mathcal{S}_e \leq 0$ et $|\mathcal{S}_e| > \mathcal{S}_c$), alors $\Delta S \leq 0$.

► Les causes fréquentes d'irréversibilité

Inhomogénéités (source de diffusion) : différences de température, de pression, de concentrations ...

Phénomènes dissipatifs : frottements fluides et solides, effet joule en électricité ...

Réorganisation de la matière : réaction chimique, changement d'état, ...

A.4 Quantité d'entropie échangée

a. Cas général d'un contact thermique avec un milieu extérieur

On admet que si le système a reçu algébriquement de la part d'un milieu extérieur le transfert thermique δQ entre t et $t + dt$, alors il a reçu algébriquement pendant cette durée la quantité infinitésimale d'entropie :

$$\delta \mathcal{S}_e = \frac{\delta Q}{T_{ext}}$$

où T_{ext} représente la température du milieu extérieur **au niveau de la surface de contact** avec le système d'étude.

En effectuant la somme continue de ces contributions élémentaires entre l'état initial et final de la transformation, on en déduit la quantité totale d'entropie reçue algébriquement :

$$\mathcal{S}_e = \int_i^f \frac{\delta Q}{T_{ext}}$$

(R) T_{ext} peut varier au cours de l'évolution du système. Autrement dit, la transformation n'est pas monotherme a priori.

On remarque alors que **pour un système en transformation adiabatique**, $\mathcal{S}_e = 0$, donc $\Delta S = \mathcal{S}_c \underset{rev}{\geq} 0$. D'où :

- Transformation adiabatique et irréversible ($\mathcal{S}_c > 0$) : l'entropie S ne peut qu'augmenter ;
- Transformation adiabatique et réversible** ($\mathcal{S}_c = 0$) : l'entropie S reste constante et on parlera de transformation **isentropique** .

(R) Attention : une transformation adiabatique et réversible est isentropique, certes, mais la réciproque est fautive : une transformation isentropique n'est pas nécessairement adiabatique et réversible. On peut imaginer des transformations pour lesquelles $\Delta S = \mathcal{S}_e + \mathcal{S}_c = 0$ (isentropique), mais $\mathcal{S}_e < 0$ (donc $\delta Q \neq 0$) et $\mathcal{S}_c > 0$ (irréversible).

b. Cas d'un contact avec un seul thermostat (transformation monotherme)

D'après le résultat précédent, et dans le cas où $T_{ext} = T_0 = \text{constante}$, alors $\mathcal{S}_e = \frac{1}{T_0} \int_i^f \delta Q$.

En notant $Q = \int_i^f \delta Q$ le transfert thermique reçu par le système sur l'ensemble de la transformation, on obtient :

$$\mathcal{S}_e = \frac{Q}{T_0}, \text{ entropie reçue par le système au contact d'un thermostat de température } T_0$$

c. Cas de contact avec plusieurs thermostats

On peut étendre ce résultat au cas où le système est en contact avec plusieurs thermostats (thermostat 1 de température T_1 cédant Q_1 au système, thermostat 2 de température T_2 cédant Q_2 , ...):

$$\mathcal{S}_e = \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_3}{T_3} + \dots = \sum_i \frac{Q_i}{T_i}$$

(R) Peu importe si les thermostats ont été en contacts successifs ou simultanés, cela ne modifie pas le résultat du calcul de \mathcal{S}_e .

B Exemples d'application du second principe**B.1 Chauffage mécanique d'un fluide**

Montrer que l'eau d'un calorimètre ne pourra jamais spontanément mettre en mouvement l'agitateur en se refroidissant (transformation pourtant non interdite par le premier principe).

(voir notes de cours manuscrites)

B.2 Contact thermique entre deux systèmes

Un corps 1 est mis en contact thermique avec un corps 2 plus chaud. Expliquer à l'aide du second principe comment évolueront les températures des deux corps en supposant l'ensemble isolé.

(voir notes de cours manuscrites)

B.3 Détente de Joule et Gay-Lussac

Décrire l'expérience et justifier que dans le cas d'un gaz parfait, la température du gaz n'a pas changé.

(voir notes de cours manuscrites)

Effectuer le bilan d'entropie, évaluer l'entropie créée et commenter.

(voir notes de cours manuscrites)

B.4 Loi de Laplace

Démontrer la loi de Laplace en ayant préalablement rappelé les hypothèses nécessaires.

(voir notes de cours manuscrites)