

Chapitre 3 : Second principe et bilans d'entropie

Prérequis

- ▶ chapitre **THD1** - Systèmes thermodynamiques à l'équilibre
- ▶ chapitre **THD2** - Premier principe et bilans d'énergie

Mots-clés

entropie, désordre, second principe



PLAN DU COURS

A Second principe de la thermodynamique

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

B Exemples d'application du second principe

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



LES SAVOIRS ET LES SAVOIR-FAIRE



CAPACITÉS EXIGIBLES

- Interpréter qualitativement l'entropie en termes de désordre statistique à l'aide de la formule de Boltzmann fournie.
- Définir un système fermé et établir pour ce système un bilan entropique.
- Relier la création d'entropie à une ou plusieurs causes physiques de l'irréversibilité.
- Analyser le cas particulier d'un système en évolution adiabatique.
- Utiliser l'expression fournie de la fonction d'état entropie.
- Exploiter l'extensivité de l'entropie.
- Citer et utiliser la loi de Laplace et ses conditions d'application.

A Second principe de la thermodynamique

A.1 Nécessité d'un second principe

1. À l'aide d'un exemple au choix, montrer que le premier principe ne permet pas de décrire le sens d'évolution d'une transformation.

A.2 Fonction entropie

2. Quelles sont les propriétés de la fonction entropie ?
3. En quoi est-elle une « mesure du désordre » ?
4. Que dire du cas d'un système isolé ?

A.3 Énoncé du second principe

5. Énoncer le second principe.
6. En quoi s'agit-il d'un principe d'évolution ?
7. Que dire du cas d'un système isolé ?
8. Quelles sont les causes fréquentes d'irréversibilité ?

A.4 Quantité d'entropie échangée

9. Comment s'exprime la quantité d'entropie reçue dans le cas général ?
10. Cas particulier d'un système en contact avec un ou plusieurs thermostats.
11. Que dire d'une transformation adiabatique ? adiabatique réversible ?

B Exemples d'application du second principe

B.1 Chauffage mécanique d'un fluide

12. 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).

B.2 Contact thermique entre deux systèmes

13. 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.

B.3 Détente de Joule et Gay-Lussac

14. Décrire l'expérience et justifier que dans le cas d'un gaz parfait, la température du gaz n'a pas changé.
15. Effectuer le bilan d'entropie, évaluer l'entropie créée et commenter.

B.4 Loi de Laplace

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



EXERCICES

DIFFICULTÉ DE L'EXERCICE (ANALYSE, «TECHNICITÉ», ...)

DURÉE DE L'EXERCICE

COMPÉTENCES TRAVAILLÉES

	Exercices			
	1	2	3	4
Réaliser des bilans d'entropie	•	•	•	•
Exprimer des entropies échangées	•	•	•	•
Calculer des entropies créées	•	•	•	•
Identifier les causes d'irréversibilité	•	•	•	•

On rappelle l'expression de l'entropie pour un gaz parfait et pour une phase condensée, où $S_0 = S(T_0, V_0)$ est l'entropie pour un état de référence quelconque de température T_0 et de volume V_0 :

□ Gaz parfait de quantité de matière n : $S(T, V) = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + nR \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) + S_0$

□ Phase condensée incompressible et indilatable de capacité thermique C : $S(T) = C \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + S_0$

Exercice 1

Mélange de deux gaz



Soient deux gaz parfaits 1 et 2 de même quantité de matière $n_1 = n_2 = n$ placés dans une enceinte aux parois indéformables et calorifugées. Les deux gaz de natures chimiques différentes (l'un est du dioxygène, et l'autre, du diazote par exemple) sont initialement situés dans deux compartiments distincts de même volume V_0 séparés par une paroi amovible. La température T_0 et la pression P_0 initiales sont identiques dans les deux compartiments. On retire la paroi amovible.

1. Montrer que la température et la pression n'ont pas changé à l'état final.
2. Calculer l'entropie créée. Commenter.
3. On réitère l'expérience mais dans le cas où les deux gaz sont de même nature chimique (que du diazote dans les deux compartiments par exemple). Justifier que l'entropie créée devrait être nulle dans ce cas.

La contradiction avec le résultat de la question 2 est d'origine quantique : du au comportement probabiliste de la matière à l'échelle microscopique, les particules de même nature sont nécessairement **indiscernables** les unes des autres.

Dans le contexte de cet exercice, cela implique que lorsque la paroi amovible vient juste d'être enlevée, il n'est plus possible de dire si une particule est située d'un côté ou de l'autre. Ainsi, le nombre Ω de micro-états à l'état initial est le même qu'à l'état final lorsque les particules sont indiscernables. D'où $\Delta S = 0$, ce que l'expression de l'entropie $S(T, V) = S_0 + \frac{nR}{\gamma - 1} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + nR \ln\left(\frac{V}{V_0}\right)$ exploitée à la question 2 ne permet pas d'expliquer. Il faudrait donc corriger cette expression. Cette correction s'effectue dans le cadre de la physique statistique hors programme dans la filière PCSI-PSI/PC...

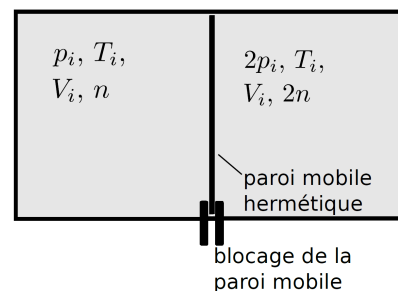
Exercice 2

Déplacement d'une paroi entre deux gaz



Deux gaz parfaits de même coefficient de Laplace γ et dont les états initiaux respectifs sont décrits ci-contre sont séparés par une paroi mobile diathermane. Les parois de l'enceinte sont indéformables et calorifugées (ou athermanes). On enlève les cales qui permettaient de bloquer la paroi et on laisse le système évoluer librement jusqu'à un nouvel état d'équilibre final.

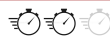
1. Quel est l'état final de chacun des deux gaz? (Déterminer températures, pressions et volumes finaux pour chaque compartiment)
2. Calculer l'entropie créée au cours de la transformation. Commenter.





Exercice 3

Décomposition du contact thermique



Une masse $m = 1,0$ kg d'eau liquide sous pression atmosphérique initialement à la température $T_0 = 0$ °C est amenée à la température $T_f = 20$ °C grâce au contact avec un thermostat idéal.

1. Quelle est l'entropie créée ? Commenter.
2. On considère à présent que l'eau de température T_0 est d'abord mise en contact avec un thermostat 1 de température $T_1 = 10$ °C jusqu'à ce qu'elle atteigne cette température. Puis, elle est mise en contact avec un thermostat 2 de température $T_2 = T_f$.

Quelle est l'entropie créée ? Comparer au cas précédent et commenter.

3. On s'intéresse dorénavant au même processus que précédemment mais en N étapes au lieu de deux : l'eau de température T_0 est placée successivement au contact de N thermostats dont les températures T_k s'échelonnent régulièrement de T_1 à $T_N = T_f$. On attend que l'équilibre thermique avec chaque thermostat soit réalisé avant de passer au thermostat suivant.

La température du thermostat k est $T_k = T_0 + k \frac{T_f - T_0}{N}$.

Quelle est l'entropie créée $\mathcal{S}_{c,k}$ sur l'étape k ? Simplifier l'expression en posant $\epsilon_k = \frac{\Delta T}{T_{k-1}}$ (où $\Delta T = T_k - T_{k-1}$) qui

est un infiniment petit dans la limite $N \rightarrow \infty$. On exploitera notamment le développement limité $\ln(1 + \epsilon) \simeq \epsilon - \frac{\epsilon^2}{2}$. Montrer alors que l'entropie créée totale s'annule en passant à la limite $N \rightarrow \infty$ et commenter.

Exercice 4

Possibilité d'un cycle



Une quantité de matière $n = 1,0$ mol de gaz parfait de coefficient de Laplace $\gamma = 1,4$ subit la succession de transformations suivantes :

- $A \rightarrow B$: détente isotherme de $P_A = 2,0$ bar et $T_A = 300$ K jusqu'à $P_B = 1,0$ bar en restant en contact avec un thermostat de température $T_0 = T_A$;
- $B \rightarrow C$: évolution isobare jusqu'à $V_C = 20,5$ L toujours en restant en contact avec le thermostat à T_0 ;
- $C \rightarrow A$: compression adiabatique réversible jusqu'à revenir à l'état A .

1. Représenter l'allure du cycle dans un diagramme de Clapeyron en précisant les valeurs des coordonnées de chaque état.
2. Déterminer l'entropie créée entre A et B .
3. Calculer la température en C et le transfert thermique Q_{BC} reçus par le gaz au cours de la transformation BC . En déduire l'entropie créée sur cette transformation.
4. Le cycle proposé est-il réalisable ? Le cycle inverse l'est-il ?