

Th7 Second principe de la thermodynamique

Le premier principe s'appuie sur le concept fondamental d'énergie : l'énergie d'un système isolé se conserve.

La thermodynamique a cherché dès ses débuts à optimiser le fonctionnement des machines thermiques, en particulier des moteurs. Transformer intégralement de la chaleur produite par une combustion en énergie mécanique n'est pas en contradiction avec le premier principe dans la mesure où l'énergie se conserve. Cependant, concrètement c'est irréalisable : seule une fraction de la chaleur produite par la réaction de combustion pourra être transformée en énergie mécanique... Ainsi, le transfert thermique d'énergie n'a pas le même statut que le transfert d'énergie sous forme de travail. Cette distinction va apparaître dans le **second principe** qui est un **principe d'évolution**.

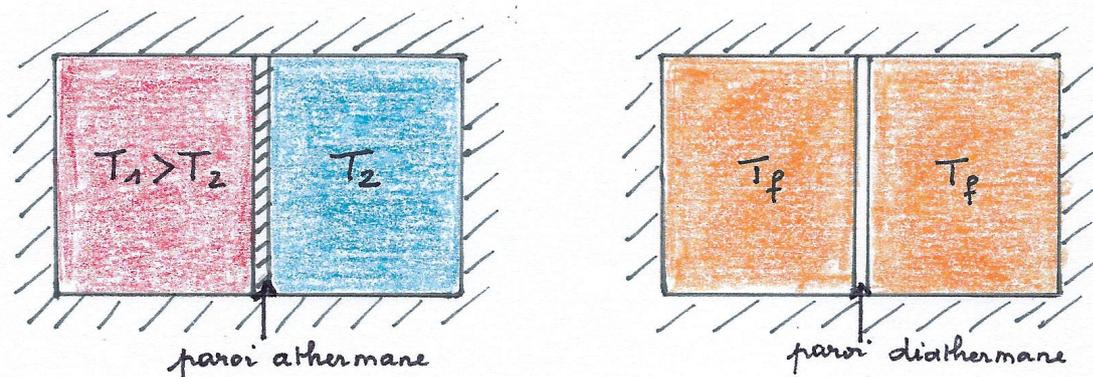
C'est grâce à ce second principe que l'on pourra chercher à déterminer dans le chapitre suivant, le fonctionnement de machines thermiques comme les moteurs ou les machines frigorifiques.

I. Évolutions irréversibles de systèmes thermodynamiques

I.1. Exemples

a) Transfert thermique d'un corps chaud vers un corps froid

Dans l'état initial on considère deux corps identiques de températures respectives T_1 et $T_2 < T_1$, séparés par une paroi athermane. L'ensemble est isolé thermiquement de l'extérieur.



Si on ôte l'isolant thermique de la paroi séparant les deux corps (on relâche une contrainte), l'équilibre est rompu et un transfert thermique va alors s'effectuer du corps chaud vers le corps froid (donc de 1 \rightarrow 2). Dans l'état d'équilibre final, l'équilibre thermique est atteint et $T_{1f} = T_{2f} = T_f$.

On constate que le transfert thermique s'effectue du corps chaud vers le corps froid et jamais l'inverse. L'évolution inverse (film passé à l'envers) est impossible : la transformation est irréversible.

Remarques :

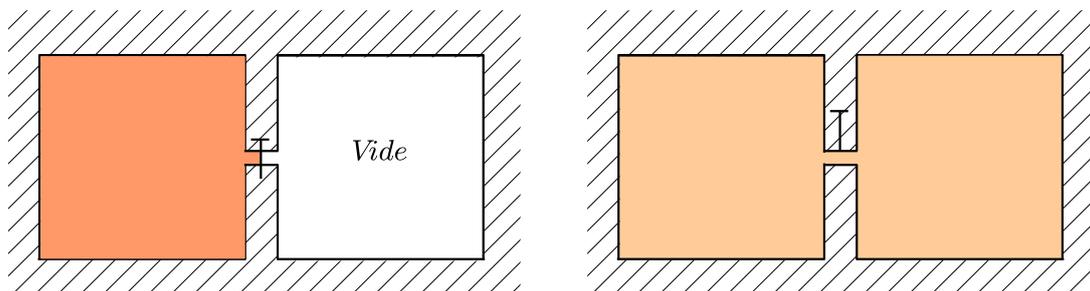
(i) On peut revenir à l'état initial **par une intervention extérieure**. Il suffit de chauffer à nouveau le corps (1) et de refroidir le corps (2). Dans ce cas, le retour à l'état d'équilibre initial ne correspond pas au film inversé de la transformation initiale.

(ii) Interprétation microscopique :

Au niveau microscopique, le transfert thermique est dû à un transfert d'énergie cinétique microscopique (par choc) des zones les plus chaudes, où l'agitation thermique est importante, vers les zones les plus froides où l'agitation thermique est plus faible. Dans l'état d'équilibre final, l'énergie cinétique microscopique se répartit uniformément sur tous les atomes constituant le système. La probabilité pour que cette énergie cinétique microscopique se concentre à nouveau sur les atomes du corps (1) est quasiment nulle : ce phénomène n'est jamais observé.

b) Détente de Joule Gay-Lussac

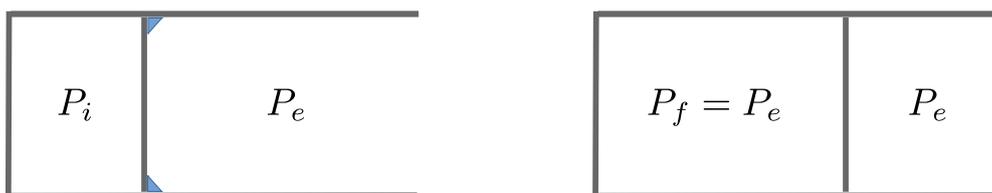
On considère un système calorifugé (c'est-à-dire isolé thermiquement) constitué de deux compartiments. Dans l'état initial n mol de gaz sont contenues dans le compartiment de gauche et le compartiment de droite est vide. On relâche une contrainte en ouvrant le robinet entre les deux. Le système va alors évoluer jusqu'à ce que le gaz se répartisse uniformément entre les deux compartiments.



Le film de la transformation passé à l'envers est inconcevable : **la transformation est irréversible**. En effet, la probabilité pour que tous les atomes ou molécules du compartiment de droite repassent dans celui de gauche est quasi-nulle.

c) Détente monobare brutale

On considère un gaz contenu dans une enceinte aux parois adiabatiques fermée par un piston mobile sans frottement. L'ensemble est en contact avec une atmosphère extérieure de pression constante P_e . Dans l'état initial le piston est bloqué et le gaz est sous pression à la pression initiale $P_i = 2P_e$.



Si on ôte la cale (on supprime une contrainte) la paroi va se déplacer brutalement vers la droite (zone de plus basse pression), puis après quelques oscillations va finir par atteindre une position d'équilibre. Dans l'état d'équilibre final, l'équilibre mécanique du piston entraîne $P_f = P_e$.

On pourrait calculer à l'aide du premier principe la température et le volume final en supposant le gaz parfait. Sans faire le calcul complet, comparer la température finale et la température initiale.

Le film de la transformation passé à l'envers ne serait pas en contradiction avec le premier principe mais est cependant totalement inconcevable : la transformation est irréversible.

d) Rebonds d'une balle avec frottement

On lance une balle d'une hauteur h_0 . Lors de chaque rebond une partie de son énergie cinétique macroscopique est convertie en chaleur : la balle rebondit de moins en moins haut (voir TD M3).

Le film de cette transformation projeté à l'envers n'est pas crédible : la transformation est irréversible.

I.2. Les causes d'irréversibilité

Tout phénomène dissipatif est source d'irréversibilité : les frottements, l'effet Joule dans un conducteur ohmique...

Toute inhomogénéité provoque une évolution irréversible :

- une inhomogénéité de température provoque des transferts thermiques irréversibles des zones de haute température vers les zones de plus basse température (phénomène de diffusion thermique).
- une inhomogénéité de pression provoque un échange de volume : si la pression n'est pas la même de part et d'autre d'une paroi mobile sans frottement, la paroi se déplacera jusqu'à ce que les pressions soient égales.
- une inhomogénéité de concentration provoque un déplacement de molécules des zones de forte concentration vers les zones de plus faible concentration (phénomène de diffusion moléculaire).

I.3. Transformation réversible

Une transformation est **réversible** si elle est quasistatique et si le système et l'extérieur du système peuvent évoluer de l'état (1) à l'état (2) ou de l'état (2) à l'état (1) en passant par les mêmes états d'équilibre intermédiaires (*le "film" de la transformation passé à l'envers est réalisable*).

Cette transformation suppose l'absence totale de tout phénomène dissipatif. En outre, toute discontinuité de température ou de pression étant source d'irréversibilité, on aura à toute étape intermédiaire

- si les parois sont diathermanes : $T_{\text{syst}} = T^{\text{ext}}$
- si les parois sont mobiles sans frottement : $P_{\text{syst}} = P^{\text{ext}}$

Une transformation réversible est donc une limite idéale jamais atteinte dans la réalité. Cependant certaines transformations réelles peuvent être assimilées à des transformations réversibles (des changements d'état opérés à T et $P = P_{\text{sat}}(T)$ fixées, la succession de compressions-détentes subies par l'air lors de la propagation d'une onde acoustique...).

Ces cycles réversibles présentent un grand intérêt théorique. Par exemple, nous verrons dans le cours sur les machines thermiques que les cycles moteurs réversibles correspondent au cycle de rendement maximum. Aucune machine réelle ne pourra posséder un rendement supérieur (en général le rendement des machines réelles dépasse rarement la moitié de cette valeur maximale...).

II. Second principe

Il existe de multiples formulations équivalentes du second principe, certaines étant plus "historiques" que d'autres.

II.1. Énoncé

À tout système à l'équilibre thermodynamique on peut associer une **fonction d'état extensive** S^a appelée **entropie**.

Si, lors d'une transformation d'un **système fermé**, d'un état d'équilibre (1) vers un état d'équilibre (2), le système reçoit des transferts thermiques Q_i^b lors de la mise en contact avec des thermostats de température T_{ext_i} , la variation d'entropie vérifie l'inégalité :

$$\Delta S \geq \sum_i \frac{Q_i}{T_{\text{ext}_i}}.$$

L'égalité est réalisée lorsque la transformation est réversible. Dans ce cas, lors de chaque transfert thermique la température du système est égale à la température du thermostat avec lequel il est en contact : $T_i = T_{\text{ext}_i}$ d'où, pour une transformation **réversible** :

$$\Delta S = \sum_i \frac{Q_i^{\text{rev}}}{T_i}$$

a. $S_{\Sigma_1 \cup \Sigma_2} = S_{\Sigma_1} + S_{\Sigma_2}$

b. Rappel : $Q_i > 0$ si le système reçoit effectivement de l'énergie thermique, $Q_i < 0$ si le système cède de l'énergie.

Commentaires :

- L'entropie S a les dimensions d'une énergie divisée par une température : $[S] = \text{J.K}^{-1}$
- S étant une fonction d'état, ΔS ne dépend que de l'état d'équilibre initial et de l'état d'équilibre final et est indépendante de la transformation subie par le système pour passer de l'un à l'autre.
- Pour une transformation infinitésimale au contact d'un unique thermostat :

- Pour une transformation infinitésimale réversible au contact d'un unique thermostat ($T = T_{\text{ext}}$) :

De manière générale on peut toujours écrire pour une transformation infinitésimale réversible

$$dS = \frac{\delta Q^{\text{rev}}}{T}$$

où T représente la température du système.

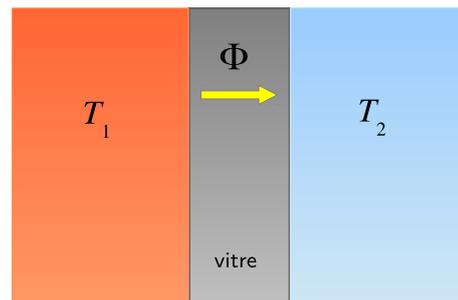
- Pour le premier principe, on avait pu fournir une interprétation microscopique de l'énergie interne. Il existe également une interprétation statistique de l'entropie : l'entropie mesure le manque d'information que l'on possède sur un système, on dit également qu'elle mesure le "désordre". Plus un système est "désordonné" plus son entropie est grande. Une mole de solide cristallin aura donc une entropie plus faible qu'une mole de gaz.

Exemple :

On considère une vitre qui sépare l'intérieur d'une habitation où règne une température $T_1 = 20^\circ\text{C} = 293 \text{ K}$ de l'extérieur où la température est $T_2 = 0^\circ\text{C} = 273 \text{ K}$.

Soient Q_1 le transfert thermique reçu par la vitre depuis l'intérieur et Q_2 celui reçu par la vitre depuis l'extérieur pendant une durée Δt . On se place en régime stationnaire : les grandeurs caractéristiques du système sont alors indépendantes du temps.

- Dédire du premier principe appliqué au système {vitre} une relation entre Q_1 et Q_2 .



- Exprimer le second principe pour le système {vitre}. Montrer qu'il impose que le transfert thermique s'effectue des hautes vers les basses températures.

II.2. Entropie échangée, entropie créée (hors programme)

La formulation la plus récente de second principe est la suivante :

À tout système à l'équilibre thermodynamique on peut associer une **fonction d'état extensive** S appelée **entropie**.

Si, lors d'une transformation d'un **système fermé**, d'un état d'équilibre (1) vers un état d'équilibre (2), le système reçoit des transferts thermiques Q_i lors de la mise en contact avec des thermostats de température T_{ext_i} , la variation d'entropie vérifie l'inégalité :

$$\Delta S = S_{\text{éch}} + S_{\text{cr}}$$

avec

- $S_{\text{éch}} = \sum_i \frac{Q_i}{T_{\text{ext}_i}}$ l'**entropie échangée** avec les différents thermostats de température T_{ext_i}
- S_{cr} l'**entropie créée** par irréversibilité. On a

$$\begin{cases} S_{\text{cr}} > 0 \text{ pour une transformatin irréversible} \\ S_{\text{cr}} = 0 \text{ pour une transformation reversible} \end{cases}$$

Pour une transformation irréversible de l'entropie est créée, $S_{\text{cr}} > 0$ et on retrouve l'inégalité :

$$\begin{aligned} \Delta S &> S_{\text{éch}} \\ \Delta S &> \sum_i \frac{Q_i}{T_{\text{ext}_i}} \end{aligned}$$

Pour une transformation réversible, il n'y a pas d'entropie créée et $S_{\text{cr}} = 0$. La transformation étant réversible, lors de chaque transfert thermique la température du système est égale à la température du thermostat avec lequel il est en contact : $T_i = T_{\text{ext}_i}$. Ainsi $S_{\text{éch}} = \sum_i \frac{Q_i^{\text{rev}}}{T_{\text{ext}_i}} = \sum_i \frac{Q_i^{\text{rev}}}{T_i}$. On retrouve l'égalité

$$\Delta S = S_{\text{éch}} = \sum_i \frac{Q_i^{\text{rev}}}{T_i}$$

II.3. Cas d'un système isolé

Un système isolé n'échange ni matière, ni énergie avec l'extérieur : le système ne reçoit donc aucun transfert thermique ($Q = 0$). On en déduit :

$$\Delta S_{\text{isolé}} \geq 0$$

L'entropie d'un système isolé ne peut qu'augmenter. Ainsi, l'entropie de l'Univers ne cesse d'augmenter. Le sens d'écoulement du temps s'effectue dans le sens d'une augmentation de l'entropie :

L'entropie n'est pas une grandeur conservative.

Si on relâche une contrainte interne d'un système isolé (par exemple, lorsqu'on on fait communiquer les deux compartiments au cours d'une détente de Joule Gay-Lussac), l'équilibre initial est rompu et le système isolé évolue vers un nouvel état d'équilibre. Au cours de l'évolution l'entropie ne peut qu'augmenter : le système cesse d'évoluer quand la valeur de l'entropie atteinte est maximale, compte-tenu des nouvelles contraintes.

L'entropie d'un système isolé est maximale à l'équilibre thermodynamique.

II.4. Cas d'une transformation adiabatique

Au cours d'une transformation adiabatique aucun transfert thermique ne se produit :

$$\Delta S_{\text{adiab}} \geq 0$$

si de plus la transformation est réversible :

$$\Delta S_{\text{adiab}}^{\text{rév}} = 0$$

Au cours d'une transformation adiabatique réversible l'entropie ne varie pas : **une transformation adiabatique réversible est isentropique.**

II.5. Identité thermodynamique (hors programme)

La mécanique statistique permet de relier l'entropie et les variables d'état d'un système. On peut choisir d'exprimer l'énergie interne U en fonction des variables S et V : $U = U(S, V)$.

On peut alors écrire, pour une transformation élémentaire (ou infinitésimale) la relation suivante, appelée **identité thermodynamique** :

$$dU = TdS - PdV$$

avec dU , dS et dV respectivement les variations infinitésimales de l'énergie interne, de l'entropie et du volume.

On peut en déduire une relation équivalente pour l'enthalpie $H = H(S, P)$:

$$dH = TdS + VdP$$

Vérification :

III. Expressions de l'entropie d'un corps pur

III.1. Entropie d'un gaz parfait

a) Expressions

On considère n moles de GP. Les capacités thermiques molaires C_{V_m} et C_{P_m} sont supposées indépendantes de la température et donc le coefficient γ est indépendant de la température. L'entropie étant une fonction d'état extensive, elle sera proportionnelle au nombre de moles n (ou à la masse m) du système considéré.

On peut exprimer l'entropie S en fonction des différents couples de variables possibles :

$$\text{variables } (T, V) : \quad S(T, V) = nC_{V_m} \ln \frac{T}{T_0} + nR \ln \frac{V}{V_0} + S(T_0, V_0)$$

On peut passer facilement des variables (T, V) aux variables (T, P) en utilisant la loi des gaz parfaits ainsi que la relation de Mayer.

$$\text{variables } (T, P) : \quad S(T, P) = nC_{P_m} \ln \frac{T}{T_0} - nR \ln \frac{P}{P_0} + S(T_0, P_0)$$

On peut vérifier le passage de l'une à l'autre des deux expressions :

On pourrait de même passer à l'expression :

$$\text{variables } (P, V) : \quad S(P, V) = nC_{V_m} \ln \frac{P}{P_0} + nC_{P_m} \ln \frac{V}{V_0} + S(P_0, V_0)$$

b) Justification (hors programme)

c) Transformation adiabatique réversible d'un gaz parfait

Au cours d'une transformation adiabatique réversible $\Delta S = 0 \Rightarrow$ une transformation adiabatique réversible est une isentropique.

On peut retrouver pour un gaz parfait $PV^\gamma = Cte$ et les expressions équivalentes $TV^{\gamma-1} = Cte$ et $P^{1-\gamma}T^\gamma = Cte$ (lois de Laplace).

C'est normal puisqu'une transformation adiabatique réversible est *a fortiori* adiabatique quasistatique ou adiabatique mécaniquement réversible : les lois de Laplace établies au chapitre précédent s'appliquent.

On pourra également écrire pour une transformation adiabatique quasistatique ou adiabatique mécaniquement réversible $\Delta S = 0$.

Vérification :

Pour une transformation **adiabatique réversible**, ou **isentropique** d'un gaz parfait, les lois de Laplace s'appliquent.

$$PV^\gamma = cte \quad TV^{\gamma-1} = cte \quad P^{1-\gamma}T^\gamma = cte$$

III.2. Entropie d'une phase condensée

On considère n moles de corps pur (de masse totale m) sous une phase condensée idéale (indilatable et incompressible). Dans ce cas, l'entropie ne dépend que la température et on a

$$S(T) = nC_m \ln \frac{T}{T_0} + S(T_0)$$

$$S(T) = mc \ln \frac{T}{T_0} + S(T_0)$$

avec C_m la capacité thermique molaire du corps pur (ou c la capacité thermique massique) **supposée indépendante de la température**.

Remarque : on peut également justifier cette expression à l'aide d'un raisonnement comparable à celui mené pour le gaz parfait.

On pourra donc calculer la variation d'entropie entre l'état (1) et l'état (2) :

$$\Delta S = S_2 - S_1 = mc \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Exemple :

On chauffe 2 L d'eau de la température 20°C à la température d'ébullition (sous la pression atmosphérique) 100°C.

Calculer la variation d'entropie.

IV. Systèmes diphasés

IV.1. Entropie de changement d'état

On définit $\Delta s_{1 \rightarrow 2}$ l'**entropie massique de changement d'état** de la phase (1) à la phase (2) par

$$\Delta s_{1 \rightarrow 2}(T) = s_2(T) - s_1(T)$$

avec :

$s_1(T)$ entropie massique du corps pur dans la phase (1) à la température T , et sous la pression d'équilibre $P_{eq}(T)$.

$s_2(T)$ entropie massique du corps pur dans la phase (2) à la température T , et sous la pression d'équilibre $P_{eq}(T)$.

L'entropie de changement d'état ne dépend que de la température (la pression étant égale à la pression d'équilibre $P = P_{eq}(T)$).

On peut de même définir une entropie molaire de changement d'état.

Il existe une relation simple entre l'entropie de changement d'état et l'enthalpie de changement d'état :

$$\Delta s_{1 \rightarrow 2}(T) = \frac{\Delta h_{1 \rightarrow 2}(T)}{T}$$

Compte-tenu de l'extensivité de l'entropie, si une masse m quelconque de corps pur passe de la phase (1) à $(T, P_{eq}(T))$ à la phase (2) à $(T, P_{eq}(T))$, on aura :

$$\Delta S = m s_2(T) - m s_1(T) = m \Delta s_{1 \rightarrow 2}(T).$$

- entropie massique de vaporisation : $\Delta s_{\text{vap}} = \frac{\Delta h_{\text{vap}}}{T} > 0$ et de liquéfaction $\Delta s_{\text{liq}} = -\Delta s_{\text{vap}} < 0$.
- entropie massique de fusion : $\Delta s_{\text{fus}} = \frac{\Delta h_{\text{fus}}}{T} > 0$.
- entropie massique de sublimation : $\Delta s_{\text{sub}} = \frac{\Delta h_{\text{sub}}}{T} > 0$.

Justification (hors programme) :

IV.2. Exercice d'application

Transformation de glace en eau

On chauffe 1,0 g de glace pris à la température $T_i = 250$ K, sous pression extérieure constante, pour le transformer en eau à la température $T_2 = 300$ K. Calculer la variation d'entropie ΔS .

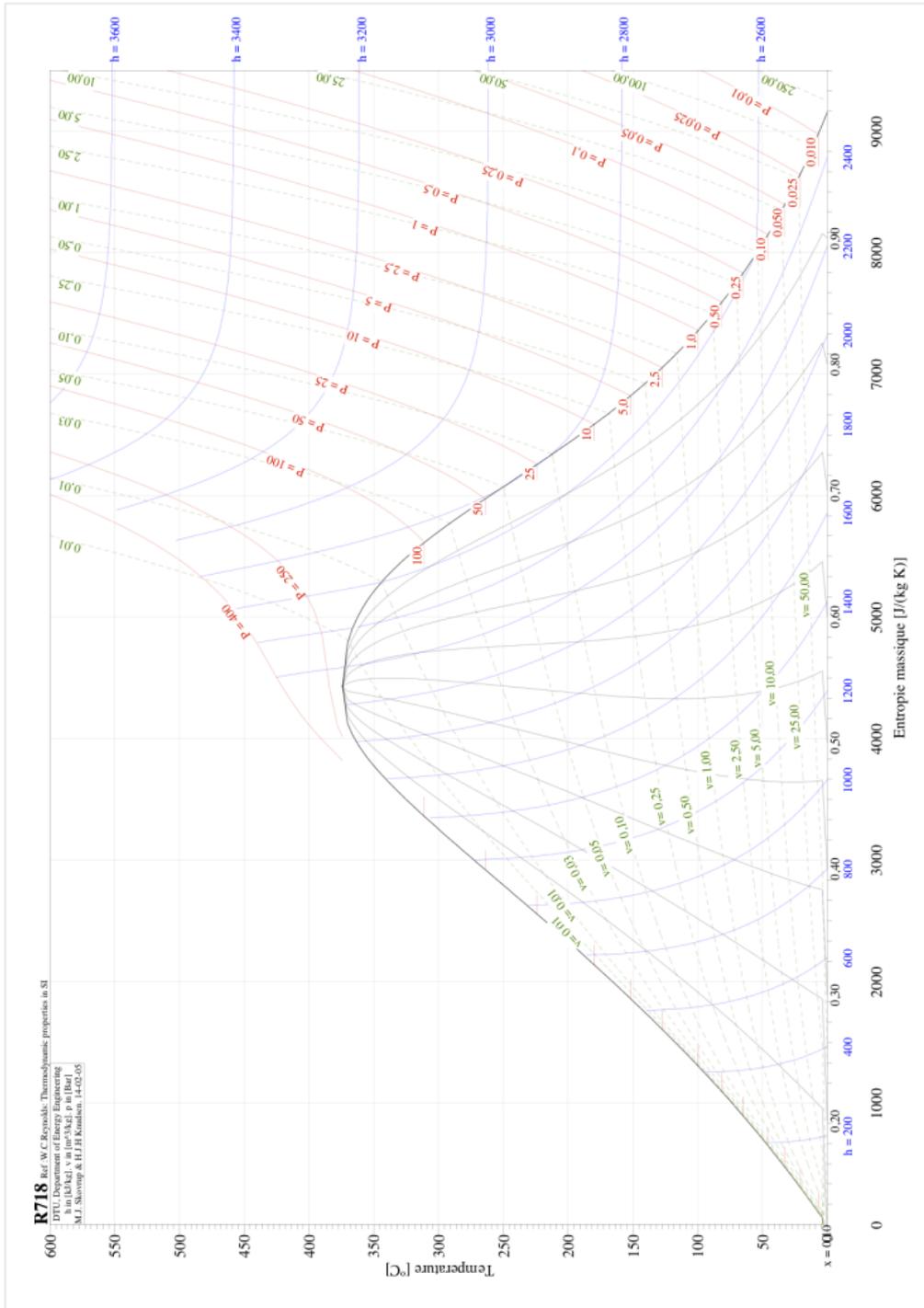
On donne : la capacité thermique massique de la glace $c_g = 2,1 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$, celle de l'eau $c_\ell = 4,18 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ et l'enthalpie massique de fusion de la glace à 273 K $L_f = 335 \text{ kJ/kg}$.

V. Diagrammes

Les modèles du gaz parfait et de la phase condensée idéale ont leurs limites. C'est pourquoi, pour dimensionner des installations, il est indispensable d'utiliser des tables expérimentales, ou des abaques. On a déjà rencontré le diagramme (P, v) dit diagramme de Clapeyron et le diagramme (P, h) . Il en existe d'autres faisant intervenir l'entropie.

V.1. Diagramme (T, s)

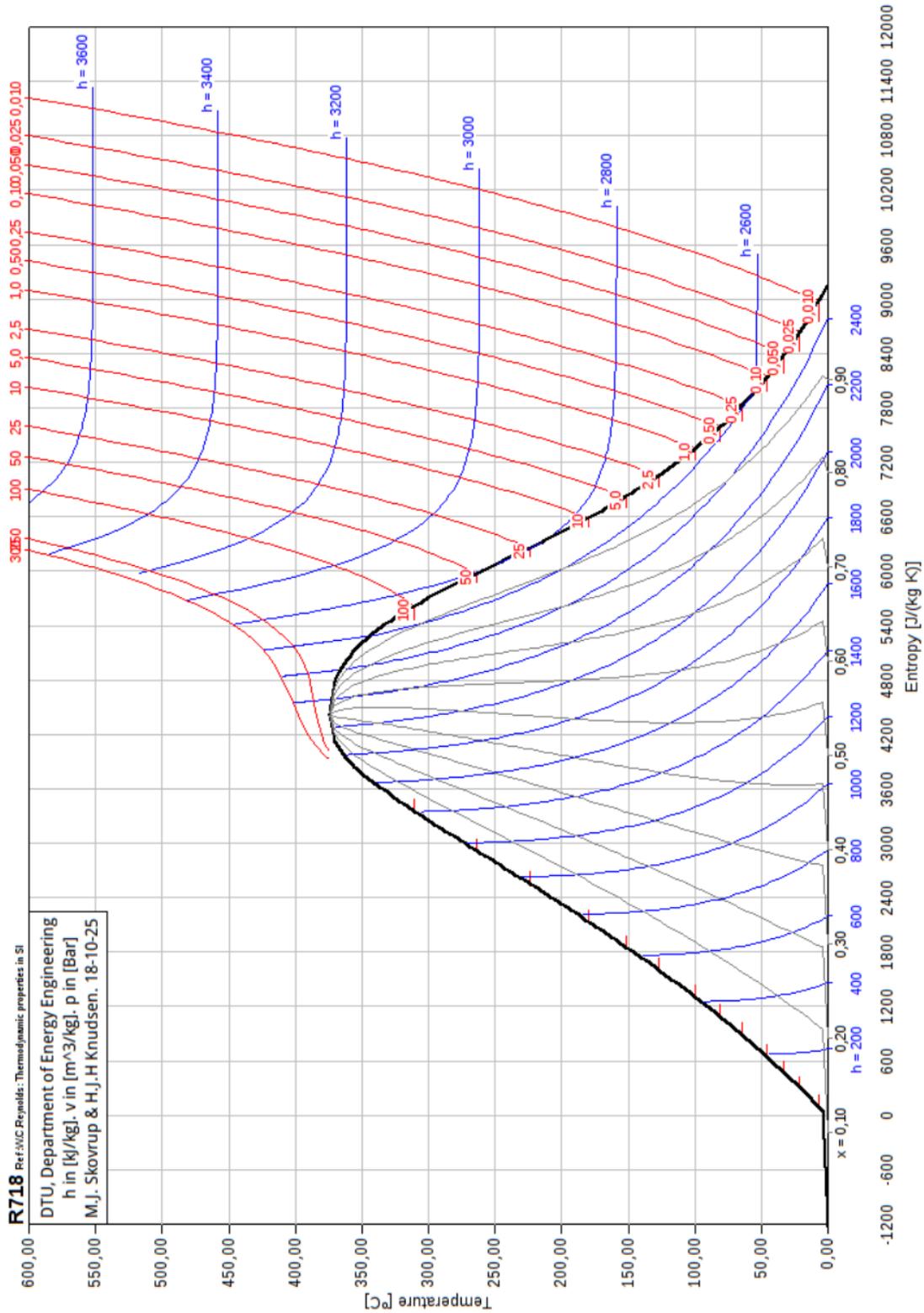
Diagramme (T, s) de l'eau :



- Placer la zone liquide, liquide+vapeur, vapeur et le point critique.
- Identifier les différentes courbes (isobare, iso-volume massique, iso-titre, isenthalpe).
- Déterminer à l'aide de mesures réalisées sur le graphique, la chaleur latente de vaporisation de l'eau à 100°C.

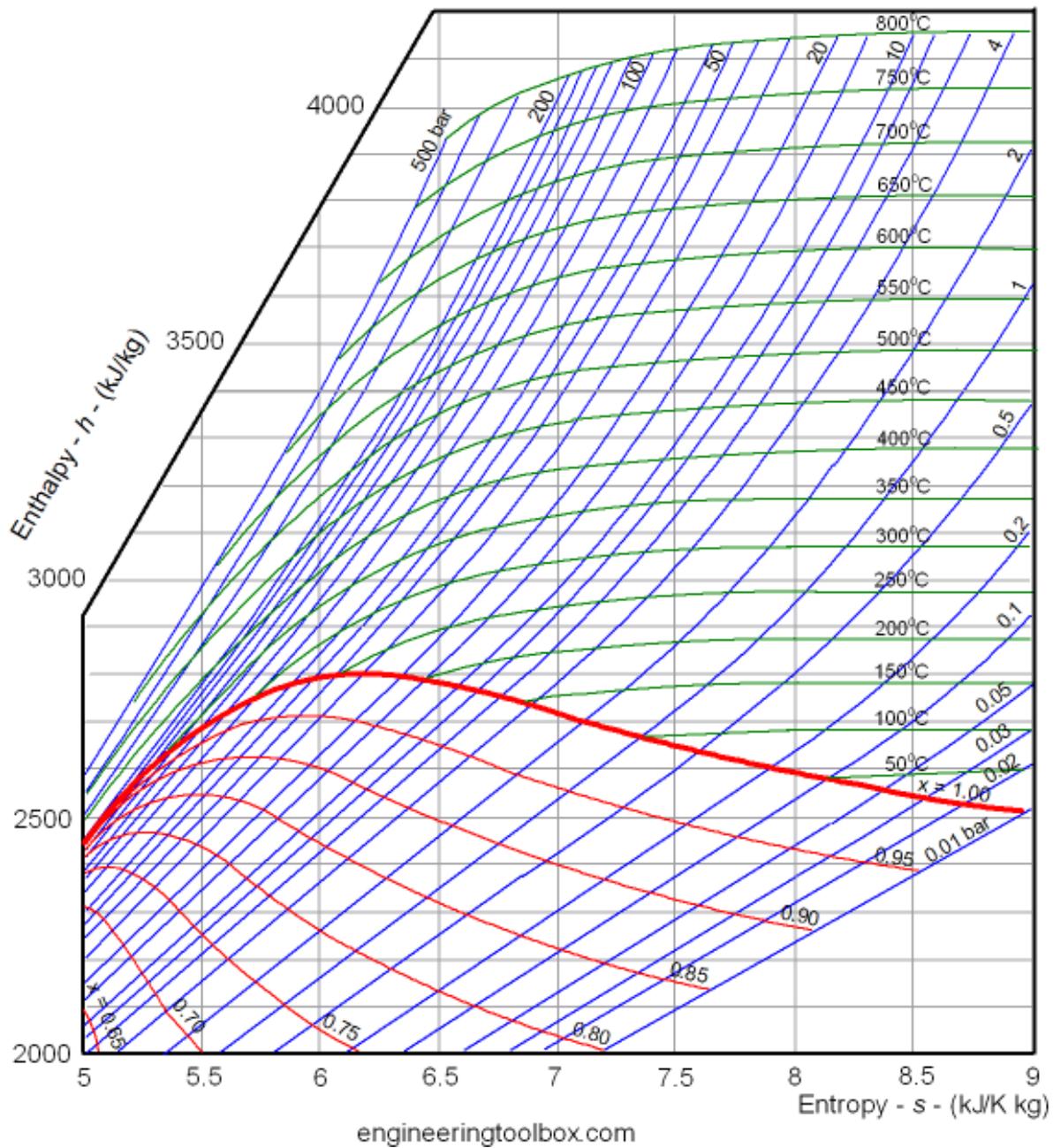
On pourra également consulter : http://enim-s-web.enim.site.univ-lorraine.fr/~huynen1/3A_Thermo_C1_Corps_purs/C1_Corps_purs_web.publi/auroraW/co/C1_Corps_purs_26.html

Diagramme (T, s) de l'eau (sans les courbes iso-volume massique) :

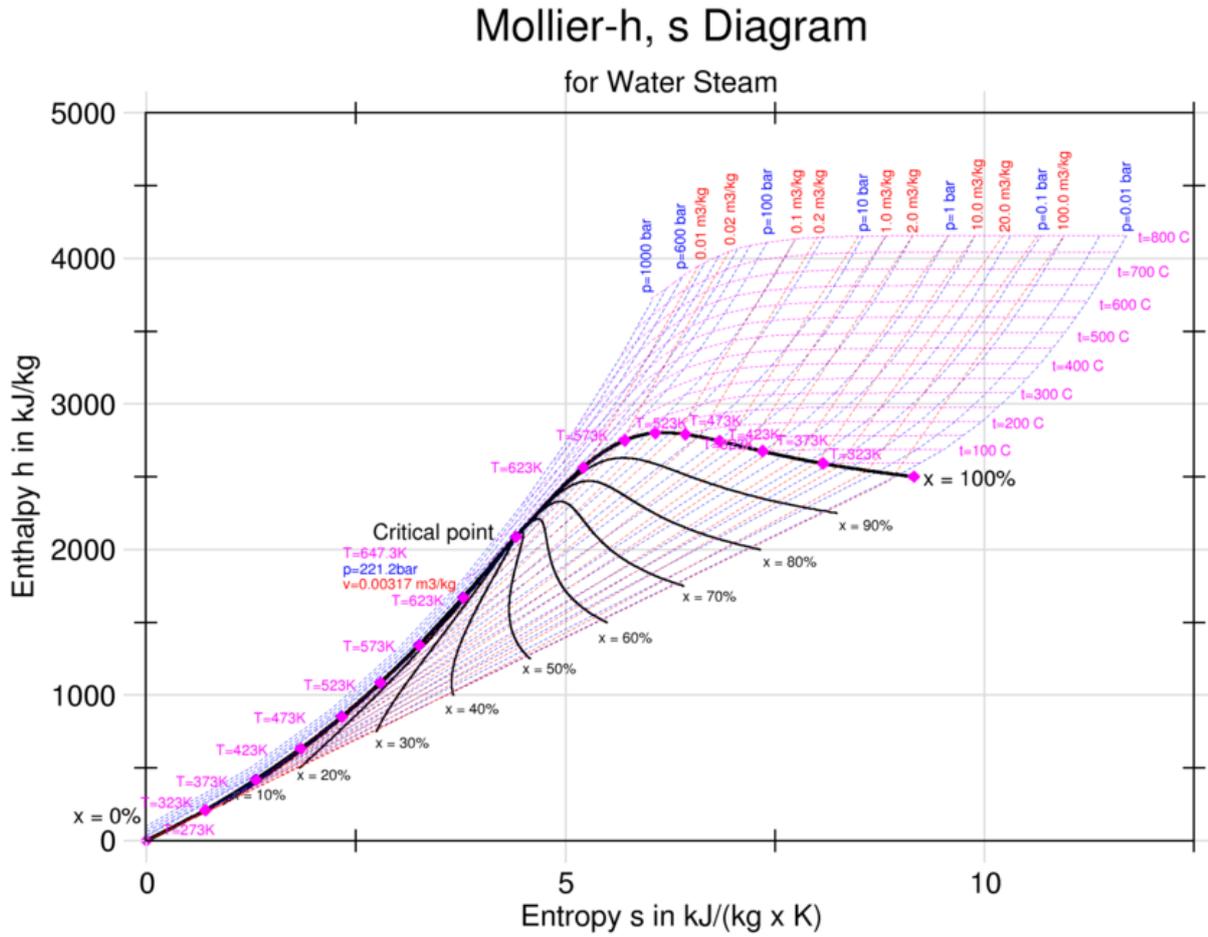


V.2. Diagramme (h,s) ou diagramme de Mollier

Diagramme de Mollier de l'eau



- Identifier les différentes zones visibles
- Identifier les différentes courbes.
- Retrouver à l'aide de ce diagramme la pression de vapeur saturante de l'eau à 50°C, 100°C, à 200°C.



Source : Wikipedia - Markus Shweiss -

Notions et contenus	Capacités exigibles
Second principe de la thermodynamique	
Le second principe $\sum \frac{Q_i}{T_i} \leq \Delta S$	Commenter la différence entre l'inégalité du second principe et l'égalité du premier.
La transformation idéale réversible	Identifier les causes d'irréversibilité. Définir une transformation isentropique.
L'inégalité de Clausius pour les machines dithermes (voir Th8)	Majorer le rendement ou le coefficient de performance (CoP) des machines dithermes cycliques (voir Th8)
Machines dithermes	
Système diphasé liquide-vapeur	Exploiter les diagrammes (T,s), (h,s) et (p,h).