

Deuxième principe. Bilans d'entropie.

Le premier principe de la thermodynamique indique que l'énergie d'un système isolé se conserve ; ce principe impose ainsi une contrainte sur l'état final.

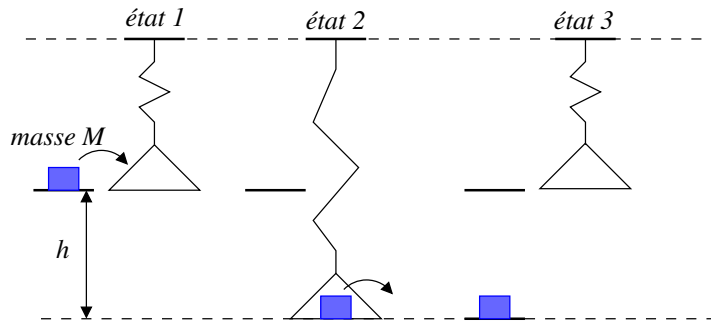
En revanche le premier principe n'empêche en rien ce système isolé de quitter l'état final pour revenir à l'état initial ; pourtant il semble bien qu'il existe un sens privilégié pour les évolutions : un mélange d'eau chaude et d'eau froide donne de l'eau tiède (l'évolution inverse compatible avec le premier principe n'est jamais observée), un objet qui tombe ne remonte pas de lui-même.

L'objectif du deuxième principe est de préciser le sens possible d'une évolution entre deux états compatibles avec le premier principe.

1 Irréversibilité en thermodynamique

1.1 Un premier exemple

Considérons comme système {le ressort} et son évolution lors de la transformation suivante : 1, 2, 3 représentent des états d'équilibre.



Interprétation :

- si le ressort (système étudié) reprend son allongement initial, il n'en est rien du reste de l'Univers (l'extérieur) ;
- lors de la transformation et des oscillations associées, les frottements fluides ont entraîné un échauffement de l'air ;
- l'énergie d'agitation thermique des molécules de l'air n'est pas redonnée à la masse M pour lui permettre de reprendre sa position initiale.

1.2 Évolutions réversibles et irréversibles

Une évolution est **réversible** si le système est, à chaque instant, en équilibre avec l'extérieur ; on peut alors revenir à l'état de départ pour le système et l'extérieur (« voir le film à l'envers ») en imposant à nouveau la contrainte. Dans le cas contraire, on parle d'évolutions **irréversibles**.

1.3 Les causes d'irréversibilité

Les frottements, les transferts thermiques sont les causes fondamentales de l'irréversibilité. Pour tendre vers la réversibilité, une condition nécessaire est de limiter ces effets.

Ainsi, dans l'exemple précédent, il faudrait ajouter successivement $N \gg 1$ grains de sable de masse δm tel que $N \times \delta m = M$; le ressort, soumis à une modification infinitésimale des contraintes extérieures, passerait ainsi par une suite d'états d'équilibre.

2 Le deuxième principe de la thermodynamique

2.1 La fonction entropie

Le deuxième principe de la thermodynamique postule l'existence d'une nouvelle fonction d'état appelée **entropie, fonction d'état extensive** :

$$S_{\Sigma_1 + \Sigma_2} = S_{\Sigma_1} + S_{\Sigma_2}$$

L'entropie se mesure en $J.K^{-1}$.

2.2 Énoncé

Pour un système Σ subissant une transformation d'un état d'équilibre initial i vers un état d'équilibre final f , la variation $\Delta S = S_f - S_i$ de son entropie s'écrit :

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

→ $S_{\text{éch}}$, **l'entropie échangée** qui vérifie :

$$S_{\text{éch}} = \frac{Q}{T_s}$$

avec Q le transfert thermique et T_s la température à la surface du système.

→ $S_{\text{créée}}$, **l'entropie créée** qui vérifie :

$$S_{\text{créée}} \geq 0 \quad (= 0 \text{ pour une évolution réversible})$$

Remarque :

S est une fonction d'état et sa variation ne dépend pas du chemin suivi. En revanche, $S_{\text{éch}}$ et $S_{\text{créée}}$ dépendent du chemin suivi, les écritures $\Delta S_{\text{éch}}$ ou $\Delta S_{\text{créée}}$ sont des erreurs à ne pas commettre.

2.3 Cas d'un système isolé

Pour un système isolé, le terme d'échange est nul, $\Delta S = S_{\text{créée}} \geq 0$.

L'entropie S d'un **système isolé** ne peut que croître au cours d'une évolution.

L'inégalité stricte, créant une asymétrie entre état initial et état final, traduit le caractère irréversible d'une évolution et l'impossibilité de « voir le film à l'envers ».

2.4 Entropie de quelques fluides modèles

Les énoncés doivent fournir les formules admises dans ce paragraphe.

Le gaz parfait

Pour un gaz parfait subissant une transformation d'un état initial caractérisé par $\{T_i, P_i, V_i\}$ vers un état final $\{T_f, P_f, V_f\}$, en considérant γ constant lors de l'évolution, la variation d'entropie a pour expression :

$$\Delta S = S_f - S_i = nC_{Vm} \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) + nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) \quad \text{avec} \quad C_{Vm} = \frac{R}{\gamma - 1}$$
$$\Delta S = S_f - S_i = nC_{Pm} \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) - nR \ln \left(\frac{P_f}{P_i} \right) \quad \text{avec} \quad C_{Pm} = \frac{R\gamma}{\gamma - 1}$$

Conséquence :

Loi de Laplace : lors de l'évolution adiabatique et réversible (et donc isentropique) d'un gaz parfait :

$$P_i V_i^\gamma = PV^\gamma = P_f V_f^\gamma = cste$$

Démonstration : d'après le deuxième principe, une évolution adiabatique et réversible est nécessairement isentropique :

$$0 = S_f - S_i = n \frac{R}{\gamma - 1} \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) + nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln \left(\frac{T_f V_f^{\gamma-1}}{T_i V_i^{\gamma-1}} \right)$$

On en déduit $T_f V_f^{\gamma-1} = T_i V_i^{\gamma-1}$ qui est la loi de Laplace exprimée en fonction des variables T et V . En utilisant $PV = nRT$, on en déduit $PV^\gamma = cste$.

Phase condensée incompressible et indilatable

Pour une phase condensée incompressible et indilatable, subissant une transformation d'un état initial caractérisé par $\{T_i\}$ vers un état final $\{T_f\}$, en considérant la capacité thermique constante lors de l'évolution, la variation d'entropie a pour expression :

$$\Delta S = S_f - S_i = C \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right)$$

Entropie massique de changement d'état

On appelle entropie massique de changement d'état $s_{1 \rightarrow 2}$ à la température T la différence des entropies massiques du corps pur entre les phases 2 et 1 :

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

Propriété :

Lors de la transition de phase d'un corps pur de la phase 1 à la phase 2 à la température T , l'entropie massique de changement d'état $s_{1 \rightarrow 2}$ est liée à l'enthalpie massique de changement d'état $h_{1 \rightarrow 2}$:

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

Démonstration : l'entropie et l'enthalpie étant des fonctions d'état, leur variation est indépendante du choix de la transformation allant de l'état initial 1 à l'état final 2.

Considérons la transformation réversible et isotherme faisant passer un kilogramme de corps pur de la phase 1 à la phase 2 à la température de changement du changement d'état :

$$\Delta s(T) = s_2 - s_1 = s_{\text{éch}} + s_{\text{créée}} = s_{\text{éch}} = \frac{q}{T}$$

Pour un changement d'un corps pur, fixer la température impose la pression, l'évolution isotherme est aussi isobare, en conséquence $\Delta h(T) = q$, ce qui conduit au résultat souhaité.

3 Bilans d'entropie

Principe

Pour effectuer un bilan d'entropie, on procède de la sorte :

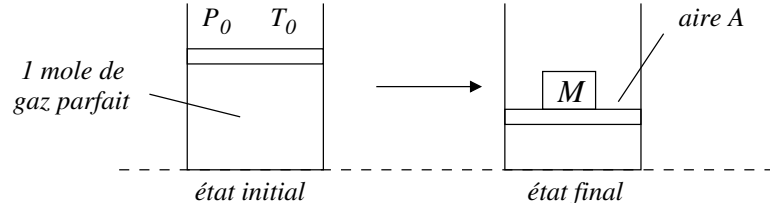
- **première étape** : déterminer l'état d'équilibre final en utilisant : l'équation d'état du fluide ou du solide, l'équilibre mécanique, l'équilibre thermique,

et/ou le premier principe ;

- **seconde étape** : déterminer ΔS (à l'aide des expressions fournies), puis S_e , l'entropie échangée et finalement S_c , l'entropie créée.

3.1 Compression monotherme d'un gaz parfait

On reprend la compression monotherme d'une mole de gaz parfait pour une évolution de pression de P_0 à P_1 :



État final : $P_1 = P_0 + \frac{Mg}{A}$; $T_1 = T_0$; $V_1 = \frac{P_0 V_0}{P_1}$.

→ la transformation étant monotherme et le gaz parfait $\Delta U = 0$;

→ la transformation étant monobare $W = -P_1(V_1 - V_0) > 0$;

→ grâce au premier principe, on obtient : $Q = \Delta U - W = P_1(V_1 - V_0) < 0$

Bilan d'entropie :

→ variation d'entropie du gaz : $\Delta S = R \ln \left(\frac{V_1}{V_0} \right)$;

→ entropie échangée : $S_e = \frac{Q}{T_0}$ (gaz en contact avec un thermostat) ;

$$S_e = \frac{P_1(V_1 - V_0)}{T_0} = R \left(1 - \frac{V_0}{V_1} \right)$$

→ entropie créée :

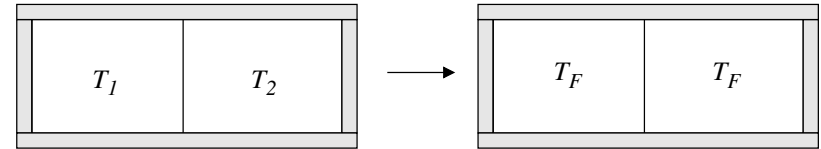
$$S_c = \Delta S - S_e = R \left[\ln \left(\frac{V_1}{V_0} \right) - \left(1 - \frac{V_0}{V_1} \right) \right] = R \left[\left(\frac{V_0}{V_1} - 1 \right) - \ln \left(\frac{V_0}{V_1} \right) \right] > 0$$

Comme $V_0 > V_1$, $S_c > 0$, l'évolution est irréversible, le système est loin à tout instant d'un état d'équilibre : la surpression est imposée brusquement, le gaz s'échauffe (transfert thermique important, onde de pression, dissipation par frottements visqueux).

Approche de la réversibilité : il faut transformer cette évolution brutale en évolution lente en déposant progressivement de petites masses.

3.2 Mise en contact thermique de deux solides

Considérons deux solides identiques que l'on met en contact ; initialement les deux solides sont à des températures distinctes et l'ensemble est isolé thermiquement de l'extérieur.



État d'équilibre final :

L'équilibre thermique impose une température finale commune T_F ; on applique le premier principe au système **isolé** constitué de la réunion des deux solides :

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

Il reste alors à utiliser le caractère extensif de l'énergie interne :

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = C(T_F - T_1) + C(T_F - T_2) \quad \text{donc} \quad T_F = \frac{T_1 + T_2}{2}$$

Bilan d'entropie :

→ variation d'entropie du système constitué de la réunion des deux solides :

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = C \ln \left(\frac{T_F}{T_1} \right) + C \ln \left(\frac{T_F}{T_2} \right)$$

$$\Delta S = C \ln \left(\frac{T_F^2}{T_1 T_2} \right) = C \ln \left(\frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1 T_2} \right) > 0$$

→ entropie échangée : $S_e = 0$ (système global isolé) ;

→ entropie créée : $S_c = \Delta S > 0$; la différence finie de température entre les deux systèmes rend la transformation fondamentalement irréversible.

3.3 Détente de Joule Gay-Lussac

Considérons la détente adiabatique dans le vide d'un gaz parfait.

État d'équilibre final :

$$\Delta U = 0 \quad \text{donc} \quad \Delta T = 0 \quad (\text{car gaz parfait})$$

Bilan d'entropie :

→ Le système étant isolé, $S_e = 0$, S_c s'identifie à ΔS avec :

$$S_c = \Delta S = nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) > 0$$

→ Cette transformation est fondamentalement irréversible ; décomposer la détente en N étapes ne rendra pas la transformation réversible car, même si le gaz

passer par une suite d'états d'équilibre interne, il sera toujours en déséquilibre avec l'extérieur. C'est un exemple de transformation quasi-statique non réversible.

Capacités exigibles

→ Deuxième principe : fonction d'état entropie, entropie créée, entropie échangée.

$$\Delta S = S_{\text{ech}} + S_{\text{créée}} \text{ avec } S_{\text{ech}} = Q/T.$$

Définir un système fermé et établir pour ce système un bilan entropique. Relier l'existence d'une entropie créée à une ou plusieurs causes physiques de l'irréversibilité.

Approche documentaire : interpréter qualitativement l'entropie en terme de désordre en s'appuyant sur la formule de Boltzmann.

→ Variation d'entropie d'un système.

Utiliser l'expression fournie de la fonction d'état entropie.

Exploiter l'extensivité de l'entropie.

→ Loi de Laplace.

Connaître la loi de Laplace et ses conditions d'application.

→ Cas particulier d'une transition de phase.

Connaître et utiliser la relation entre les variations d'entropie et d'enthalpie associées à une transition de phase : $\Delta h_{12}(T) = T\Delta s_{12}(T)$

Applications directes

AD 1. Loi de Laplace pour l'air

La masse molaire de l'air vaut environ $M = 29 \text{ g.mol}^{-1}$.

Le tableau suivant, tiré de tables thermodynamiques, donne, pour l'isentropique massique $s = 4,0 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$, la température, la pression et le volume massique de l'air .

$s \text{ (kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1})$	4,00	4,00	4,00	4,00
$T \text{ (}^\circ\text{C)}$	-50	0	50	100
$v \text{ (m}^3.\text{kg}^{-1})$	2,64	1,59	1,05	0,73
$P \text{ (bar)}$	0,24	0,49	0,89	1,47

Valider ou invalider la loi de Laplace à l'aide d'une représentation graphique adaptée.

AD 2. Détente adiabatique

Un récipient dont les parois sont calorifugées est muni d'un piston mobile de masse négligeable. Ce récipient contient un gaz parfait qui occupe un volume $V_i = 10,0 \text{ L}$,

à une température $T_i = 373 \text{ K}$. La pression totale qui s'exerce sur le piston est $P_i = 1,00 \times 10^6 \text{ Pa}$.

1. Calculer la quantité de matière n du gaz parfait contenu dans le récipient.
2. La contrainte qui maintient le piston est supprimée de telle sorte que le système passe brutalement à la pression atmosphérique du lieu.
Déterminer la température T_f et le volume V_f en fin d'évolution. On donne $C_{v,m} = 5R/2$.
3. Calculer la variation d'entropie ΔS du gaz puis l'entropie créée S_c .

AD 3. Bilan entropique de la formation de glaçons

On remplit un bac à glaçons d'eau et on le place dans un congélateur. Le bac à glaçons permet de faire 12 glaçons chacun de masse $m = 15,0 \text{ g}$.

Le congélateur est maintenu à la température $T_2 = -18,0^\circ\text{C}$ et l'eau liquide est initialement à la température $T_1 = 25,0^\circ\text{C}$.

On attend jusqu'à atteindre l'équilibre thermique.

On note $c_L = 4,18 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ la capacité thermique massique de l'eau liquide, $c_s = 2,09 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ celle de la glace et $l_f = 333 \text{ kJ.kg}^{-1}$ l'enthalpie massique de fusion de la glace.

1. Déterminer l'état final du système.
2. Déterminer la variation d'entropie de l'eau au cours de la transformation. Commenter son signe.
3. Même question pour l'entropie échangée. La transformation est-elle réversible ?