

Chapitre 27 : Deuxième principe de la thermodynamique - Bilans d'entropie

Le premier principe permet de réaliser des bilans d'énergie traduisant les origines des variations de l'énergie d'un système thermodynamique. Toutefois, il est insuffisant pour expliquer l'impossibilité de certaines réactions ou bien l'évolution du système vers un état final donné.

En introduction, nous avons vu la détente de Joule et Gay-Lussac que le premier principe ne permet pas d'expliquer. On peut également prendre l'exemple de deux corps de températures différentes mis en contact. Ce système évolue spontanément vers une uniformisation de la température. L'opération inverse est impossible, mais pourquoi ?

I - Irréversibilité et entropie

A Réversibilité d'une transformation

1 Définition

RAPPEL

Une **transformation réversible** est une transformation quasi-statique durant laquelle le système évoluant suit une succession d'états d'équilibre **avec l'extérieur**.

Remarque :

DÉFINITION

Transformation réversible :

Remarque :

- Une transformation réversible est un **modèle**. Pour qu'une transformation soit effectivement réversible, il faudrait qu'elle soit effectivement infiniment longue, or, il me semble que cela n'est pas possible... Toutefois, une telle transformation est un idéal que l'on cherche le plus souvent à atteindre en pratique pour optimiser les dispositifs industriels.
- ATTENTION ! Une transformation irréversible n'est pas une transformation pour laquelle il est impossible de revenir à l'état initial !

- Cette définition correspond à une représentation vague et peu efficace en pratique. Nous allons vite l'abandonner pour une définition plus mathématisée et plus pertinente pour le traitement des problèmes.

Exemple de transformation réversible : Chauffage réversible d'un système de 20°C à 30°C :

2 Causes d'irréversibilité

Usuellement, l'irréversibilité peut avoir différentes causes :

- Inhomogénéité thermique : L'équilibre thermique entre le système et le milieu extérieur est rompu.
- Inhomogénéité mécanique : L'équilibre mécanique entre le système et le milieu extérieur est rompu.
- Inhomogénéité de concentration : La concentration du système est différente de la concentration du milieu extérieur.
- Irréversibilité chimique : Une transformation chimique est un processus irréversible dans la mesure où celui-ci est favorisé dans un sens donné.
- Phénomènes dissipatifs : Frottements, effet Joule.

Remarque : Il pourra vous être demandé de relier l'une de ces causes à l'irréversibilité d'une transformation.

B Deuxième principe de la thermodynamique

1 Énoncé du principe

DEUXIÈME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

Remarque :

À RETENIR

L'entropie est une fonction d'état.

L'entropie créée et l'entropie échangée NE SONT PAS des fonctions d'état.

2 Entropie créée

L'entropie créée est la composante de la variation d'entropie associée à l'irréversibilité de la transformation.

DÉFINITION

Entropie créée :

Remarque :

- On vient donc de se donner un critère mathématique pour en déduire si une transformation est réversible ou irréversible !
- L'entropie créée n'est pas à proprement parler une grandeur d'échange mais de **création**.

3 Entropie échangée

L'entropie échangée correspond aux échanges d'entropie entre le système et le milieu extérieur.

DÉFINITION

Entropie échangée :

Remarque :

- Cette expression n'est valable que dans le cas d'un transfert thermique avec un thermostat. Dans le cas général, ce n'est pas si simple. L'entropie échangée sera approfondie l'an prochain.
- L'entropie échangée est une grandeur d'échange.

4 Cas particuliers

▷ **Systeme isolé**

À RETENIR

▷ **Transformations isentropiques**

DÉFINITION

Transformation isentropique : Transformation au cours de laquelle l'entropie du système à l'état initial est égale à celle à l'état final : $\Delta S = 0$

À RETENIR

Remarque : Lors d'un cycle, l'entropie échangée négative permet d'éjecter du système l'entropie créée. La variation totale d'entropie est donc nulle.

À RETENIR

C Approche qualitative du deuxième principe

L'objet des travaux en thermodynamique est de pouvoir récupérer de l'énergie thermique sous forme mécanique.

Les processus d'**irréversibilité** conduisent à une **dégradation** de l'énergie d'une forme où elle est convertible en travail mécanique à une forme où elle l'est moins.

Le calcul d'entropie créée permet ainsi d'estimer la perte d'énergie récupérable au cours d'une transformation.

Remarque : Les causes d'irréversibilité que nous avons étudiées plus tôt peuvent être analysées à la lumière de cette idée.

II - Entropie des systèmes modèles

A Modèle de la phase condensée idéale

Pour une phase condensée idéale, nous avons vu au chapitre précédent que des variations de pression n'avaient qu'un faible effet sur la variation d'énergie interne du système. De plus, la volume de ce système ne varie pas.

À NE PAS RETENIR

Si C la capacité thermique d'une phase condensée idéale ne dépend pas de la température :

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

où l'état 0 est un état de référence.

Remarques :

- Cette expression n'est pas à retenir, elle sera démontrée en deuxième année. Il faudra, cette année, être capable de l'utiliser dans les exercices.
- Dans les sujets, on peut trouver deux autres types d'expressions équivalentes :

B Modèle du gaz parfait

1 Expression de l'entropie

L'équation d'état des gaz parfaits liant les 4 paramètres d'état nécessaires pour décrire le système, nous n'avons alors besoin plus que de 3 paramètres pour le décrire.

Dans le cas d'un système fermé, $n = \text{cste}$, il nous suffit alors de 2 paramètres.

À NE PAS RETENIR

Si $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ ne dépend pas de la température, on peut alors exprimer l'entropie du système en fonction de deux paramètres **au choix** :

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

$$S(T, P) = S_0 + C_p \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) - nR \ln \left(\frac{P}{P_0} \right)$$

$$S(P, V) = S_0 + C_V \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) + C_p \ln \left(\frac{V}{V_0} \right)$$

où l'état 0 est un état de référence.

Remarques :

- Cette expression n'est pas non plus à retenir. Il faudra, cette année, être capable de l'utiliser dans les exercices.
- Dans les sujets, on peut trouver deux autres types d'expressions équivalentes :

APPLICATION DIRECTE N°1

Déterminer ΔS pour une transformation isochore, pour une transformation isotherme et pour une transformation isobare d'un gaz parfait.

2 Transformation adiabatique réversible d'un gaz parfait : Loi de Laplace

Nous avons vu plus tôt qu'une transformation adiabatique réversible était isentropique.

Considérons un gaz parfait subissant une transformation isentropique.

À RETENIR : LOI DE LAPLACE

Pour un gaz parfait subissant une transformation adiabatique et réversible, soit isentropique, le produit pV^γ reste constant au long de la transformation, γ étant l'indice adiabatique du gaz parfait.

En fonction des exercices, on note cela de différentes manières :

Trois formes de la loi son équivalentes :

Remarques :

- Pour passer d'une expression à l'autre, il faut utiliser l'équation d'état.
- La seule condition est l'isentropique, une adiabatique **mécaniquement** réversible fait donc aussi le travail.

III - Bilans d'entropie

L'énoncé du deuxième principe conduit directement à un bilan d'entropie : on quantifie la variation d'entropie en identifiant ses différentes sources.

MÉTHODE : FAIRE UN BILAN D'ENTROPIE

Remarque : La méthode est la même que celle conduisant au calcul du transfert thermique. Le bilan d'entropie suit en effet la même logique que le bilan d'énergie mais en utilisant le deuxième principe au lieu du premier.

A Détente de Joule et Gay-Lussac

APPLICATION DIRECTE N°2

On considère un gaz parfait isolé contenu dans un volume V et séparé par une vanne d'une enceinte de volume V qui se trouve être vide. À l'instant $t = 0$, on ouvre la vanne.

On suppose que cette action s'effectue sans travail fourni au gaz et que l'ensemble du système est calorifugé.

Montrer que la variation d'entropie vaut $\Delta S = nR \ln 2$ et que cette transformation est irréversible.

B Thermalisation

APPLICATION DIRECTE N°3

On considère un échantillon de gaz parfait ($\gamma = \frac{C_p}{C_v}$) de température initiale T_i mis en contact avec un thermostat de température T_0 . Dans l'état final, le gaz est à la température T_0 du thermostat. On note n la quantité de gaz et on envisage une transformation isochore.

Montrer que cette thermalisation est irréversible.

C Compression d'un gaz parfait

APPLICATION DIRECTE N°4

Considérons $n = 1$ mol de gaz parfait diatomique contenues dans une enceinte non calorifugée fermée par un piston de masse négligeable et de surface S . Initialement, le système est à l'équilibre thermodynamique.

L'état final de la transformation est l'état d'équilibre avec une masse $M = 10$ kg sur le piston.

À l'état initial, on a $P_i = 1,0 \cdot 10^5$ Pa et $T_i = 300$ K et $V_i = 249 \cdot 10^{-4}$ m³.

À l'état final, on a $P_f = 1,1 \cdot 10^5$ Pa et $T_f = 300$ K et $V_f = 226 \cdot 10^{-4}$ m³.

- 1/ Montrer que la variation d'entropie du système vaut $\Delta S \approx -0,8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$.
- 2/ Dans un premier temps, on dépose brutalement la masse sur le piston. La transformation est alors adiabatique. Puis on laisse le piston retourner à l'équilibre. On a pour cette deuxième phase un transfert thermique avec l'extérieur de $Q = -235$ J. Montrer que cette transformation est **irréversible** et que $S_{\text{créée}} \approx 0,4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$.
- 3/ On replace le système dans l'état initial mais on dépose progressivement la masse M grain de sable par grain de sable pour obtenir une transformation quasi-statique. Le transfert thermique est cette fois de $Q = nRT_{\text{ext}} \ln \frac{V_f}{V_i} = -242$ J. Montrer que cette transformation est **réversible**.